

Recherches sur les spectres d'absorption dans l'ultra-violet

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 6 Juillet 1936

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION PHARMACIE)

PAR

Marcel MOUGENOT

PHARMACIEN

Préparateur de Physique

Lauréat de l'Université et de la Faculté

Né le 17 Janvier 1912, à Longwy-Gouraincourt

Commission d'examen :	{	M. SEYOT	Président
		Mlle FRANCOIS	Juges
		M. DONZELOT	

NANCY
SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES
1936

Recherches sur les spectres d'absorption dans l'ultra-violet

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 6 Juillet 1936

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION PHARMACIE)

PAR

Marcel MOUGENOT

PHARMACIEN

Préparateur de Physique

Lauréat de l'Université et de la Faculté

Né le 17 Janvier 1912, à Longwy-Gouraincourt

Commission d'examen :	{	M. SEYOT	Président
		Melle FRANCOIS	Juges
		M. DONZELOT	

NANCY
SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES
1936

PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyen:

M. PASTUREAU, O , I , .

Assesseur:

M. LASSEUR, , I , .

Professeurs:

MM. DOURIS, I  ,  , 	Toxicologie.
PASTUREAU, O  , I  , 	Pharmacie chimique.
SEYOT,  ,  , I  ,  , 	Histoire naturelle.
LASSEUR,  , I  , 	Microbiologie.
N... ..	Matière médicale.
N... ..	Chimie organique.
N... ..	Pharmacie galénique.

Agrégé libre:

M. GIRARDET, , I  Chimie et Toxicologie.

Chargés de cours magistraux:

M. MEUNIER Pharmacie galénique.
Mlle FRANÇOIS. Matière médicale.

Chargés de cours:

MM. VERNIER, I 	Zoologie.
CORDEBARD,  , I 	Analyse chimique.
DONZELOT	Physique.
MARCHAL	Hydrologie.

Chefs de travaux:

MM. VERNIER, I 	Microbiologie et Parasitologie.
CORDEBARD,  , I 	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ, I 	Micrographie.
DONZELOT (Chargé de travaux)	Physique.
RICHARD (chargé de travaux)..	Pharmacie.
PY (chargé de travaux)	Chimie biologique et Toxicologie.

Secrétariat:

M. TRIBOLET, I  Secrétaire.

Doyens honoraires:

MM. BRUNTZ, O , , I , O , 
SEYOT, , , I , ,  Professeur d'Histoire naturelle.

Professeurs honoraires:

MM. GRELOT, , I , 
BRUNTZ, O , , I , O , , .

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.



A MES PARENTS

Témoignage de ma profonde affection.

A MA FIANCÉE

A MON FRÈRE

A mon Maître

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. DONZELOT

Agrégé des Sciences Physiques

Chargé du cours de Physique à la Faculté de Pharmacie

Respectueux hommage.

AVANT-PROPOS

Un travail expérimental ne peut guère être conduit par un étudiant, au bout de cinq années de Faculté, que grâce à la bienveillance, aux directives et à l'aide des aînés qui l'entourent.

Que soient assurés de notre vive reconnaissance Monsieur le Professeur Seyot, Doyen honoraire de notre Faculté, dont la souriante bienveillance ne s'est jamais démentie, et qui a bien voulu accepter la présidence de cette thèse; Mademoiselle M. Th. François, Docteur es-sciences physiques, chargée de cours magistral, qui nous fait l'honneur de la juger, et Monsieur Donzelot, agrégé des Sciences physiques, qui nous a proposé ce sujet et nous a fourni les moyens de l'étudier.

Que nos camarades de laboratoire, M. Barriol, agrégé de physique, professeur au lycée, Mlle Lainé, MM. Divoux, George, Golbin, Musquar et G. Mougenot, soient remerciés pour leur aide constante, qui est la règle du laboratoire où, pendant quatre années, le travail nous a été facilité par la plus grande cordialité.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Le but du travail que nous présentons est l'étude des spectres ultra-violet d'une certaine classe de corps. Le spectre d'absorption ultra-violet d'un corps fait partie en effet de sa « fiche anthropométrique » au même titre que ses spectres Raman et infra-rouge. La difficulté d'obtenir ce spectre et de tracer une courbe d'absorption précise est la cause qui empêche cette méthode d'identification de se généraliser. Mais avec l'emploi toujours plus répandu des méthodes spectrographiques, il est vraisemblable que ce caractère physique prendra une importance accrue, surtout dans les cas où l'on dispose d'une très petite quantité de substance: nous n'avons pas eu, dans toutes nos mesures, à utiliser plus de quelques milligrammes de produit.

Nous avons pensé tirer un meilleur rendement du spectrographe de quartz de haute qualité que possède le laboratoire en lui adaptant un dispositif permettant, outre l'étude des spectres d'émission à laquelle il était primitivement destiné, celle des spectres d'absorption.

Nous avons employé une méthode qui n'est pas encore de pratique courante; elle nécessite un outillage que le laboratoire a dû rassembler. Nous exposons les méthodes d'étude et de mise au point de cet appareillage; nous discutons ses conditions d'emploi, et nous pensons avoir souligné suffisamment ses avantages. Enfin, nous faisons application de ce procédé:

a) Au tracé des courbes d'absorption des alcaloïdes du groupe du phénanthrène (morphine, dilaudide, codéine, dicaudide, apomorphine, éthylmorphine, diacétylmorphine, thébaïne);

b) A la comparaison des spectres d'absorption des alcaloïdes et des gènalcaloïdes correspondants (atropine-génatropine, scopolamine-génoscopoline, hyoscyamine-génhyoscyamine, éserine-généresine, strychnine-génostrychnine, morphine-génomorphine).

Nous avons utilisé intentionnellement des produits commerciaux « purs »; nous avons employé des solvants de pratique courante: alcool et eau. Car nous avons voulu que les résultats trouvés puissent servir facilement à la caractérisation et éventuellement au dosage de ces produits dans les laboratoires pharmaceutiques.

PARTIE THÉORIQUE

1) Le spectre ultra-violet

Depuis plus d'un siècle on sait que de part et d'autre du spectre visible il existe des radiations auxquelles l'œil n'est pas sensible, et qui correspondent à des longueurs d'onde plus courtes que le violet, et plus grandes que le rouge. Ces radiations invisibles constituent avec le spectre visible un ensemble, et les divisions faites ne sont qu'artificielles. En effet, toutes ces radiations sont de même nature, et leur division ne repose que sur les matériaux de dispersion, et les moyens d'observation utilisés.

Au-delà du spectre visible, vers les faibles longueurs d'onde, Ritter, Wollaston et Inglefield en 1801 constatèrent le noircissement du chlorure d'argent: c'est donc qu'il existait dans cette zone un rayonnement doué de propriétés photochimiques, et cette observation constitue la découverte de l'ultra-violet. Au fur et à mesure des recherches entreprises sur l'ultra-violet, le domaine livré à l'investigation alla en croissant. De 3900 à 3500 U. A. (unité Ångström) l'ultra-violet peut s'étudier avec une optique de flint. De 3.500 à 1.850 U. A. ou « ultra-violet lointain », seule une optique de quartz laisse passer les radiations. De 1.850 à 1.250 U. A. ou région de Schumann, l'étude se fait dans le vide avec des prismes de fluorine. La région de 1.250 à 600 U. A. a été explorée en 1906 par Lyman à l'aide d'un réseau concave métallique, et en opérant dans le vide. Enfin depuis 1921, grâce aux travaux de Millikan, à la puissance et à la perfection des appareils mis en œuvre, l'ultra-violet étendit son domaine jusque 90 U. A.; la jonction était faite avec les rayons X.

L'intervalle sur lequel portent nos recherches s'étend du visible à 2.050 U. A. La difficulté d'application, et parfois l'insuffisance des méthodes chimiques pour la recherche et l'identification des substances, ont provoqué depuis de nombreuses années une extension importante de l'emploi des mesures physiques. C'est pourquoi l'ultra-violet offrait, outre un puissant intérêt théorique, un vaste domaine de recherches en vue d'applications pratiques.

Pour chacune des régions du spectre, la spectrographie utilise soit les spectres d'émission, soit les spectres d'absorption.

Lorsqu'on projette le spectre d'une source lumineuse sur une plaque photographique, le spectrogramme obtenu représente le spectre d'émission des radiations de la source. Les modes de production des spectres sont très variés: spectres de flamme, d'arc, d'étincelle, de décharge dans les gaz. On obtient ainsi soit un spectre continu contenant toutes les radiations dont les longueurs d'onde sont comprises entre certaines limites, soit un spectre de raies composé de radiations monochromatiques répartis sans régularité d'une extrémité à l'autre du spectre, soit des spectres de bandes.

Si l'on fait traverser par une lumière, donnant un spectre continu, une certaine épaisseur d'une substance, et si on analyse au spectroscopie la lumière qu'elle laisse passer, on constate, en général, l'existence dans le spectre de larges espaces dans lesquels certaines radiations sont arrêtées ou affaiblies. On a un spectre d'absorption, et les espaces dans lesquels manquent des radiations sont des bandes d'absorption dont la forme, la position et l'intensité peuvent être caractéristiques de la substance considérée. C'est cette dernière partie qui a retenu particulièrement notre attention.

2) Spectres d'absorption

L'absorption est une propriété extrêmement générale de la matière; l'expérience montre que c'est une propriété caractéristique des corps. Quand la lumière qui arrive sur le spectrographe a traversé une substance placée entre la source lumineuse et la fente du spectrographe, le caractère général du spectre obtenu n'est pas modifié, mais il peut voir son intensité réduite en différentes zones.

Le spectre entier peut être uniformément affaibli, mais ce cas est assez rare; on observe plutôt:

a) Que le spectre, au-dessous d'une certaine longueur d'onde, présente une absorption qui croît de façon continue avec la fréquence, et donne ce qu'on appelle une absorption générale ou continue à partir d'une certaine longueur d'onde.

b) Ou que l'intensité est réduite et même complètement annulée dans certaines régions. On dit que l'absorption est sélective, et les zones d'extinction s'appellent des bandes d'absorption. Ces bandes sont liées à la structure des composés, à la nature des groupements fonctionnels, à leur position dans la molécule, à la présence de certains radicaux.

Il n'y a pas de différence essentielle entre les deux cas ci-dessus définis, et il est vraisemblable que si l'on étendait le domaine dans lequel s'effectuent les recherches, les corps qui ne présentent qu'une absorption générale montreraient des bandes d'absorption.

3) Lois de l'absorption

Ces lois sont déduites de l'hypothèse fondamentale suivante: si un rayonnement traverse une couche d'épaisseur dI , l'énergie absorbée dI est proportionnelle à cette épaisseur; on a donc:

$$- dI = KdI$$

L'intégration donne:

$$I = I_0 \cdot e^{-Kl}$$

I_0 étant le flux incident, I le flux à la sortie et l l'épaisseur de la couche considérée. Sous cette forme, le coefficient K caractériserait l'absorption de la substance. Dans leurs travaux sur l'absorption Bunsen et Roscoe (1) emploient un coefficient α défini par :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha l}$$

α est l'inverse de la longueur pour laquelle l'énergie émergente devient le dixième de l'énergie incidente.

L'utilisation de ces coefficients pour l'expression des résultats expérimentaux est aujourd'hui remplacée par celle de deux autres coefficients:

a) Dans les travaux théoriques on fait intervenir un indice d'extinction χ lié au K ci-dessus, et défini par $K = \frac{4\pi\chi n}{\lambda}$ n est l'indice de la lumière de longueur d'onde λ dans le milieu absorbant considéré.

b) Dans la pratique la majorité des auteurs expriment les résultats obtenus à l'aide du coefficient d'extinction moléculaire ϵ défini par:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l} \quad \text{ou}$$

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

c est la concentration en molécule-gramme, l la longueur en centimètres du milieu traversé.

Le rapport $\log_{10} \frac{I_0}{I}$ définit aussi la densité optique du milieu.

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = D$$

Cette densité D est liée à ϵ par:

$$D = \epsilon \cdot c \cdot l.$$

La formule $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$ exprime les lois de l'absorption.

1) La loi de Lambert, suivant laquelle chaque couche successive d'un milieu absorbe une même fraction de la lumière qui le traverse, quelle que soit l'intensité de la lumière incidente. Elle indique aussi que la densité optique D est proportionnelle à l'épaisseur;

2) La loi de Beer (2) basée sur de nombreux travaux expérimentaux, suivant laquelle l'absorption est proportionnelle au nombre de molécules de substance absorbante que traverse la lumière. Si ces molécules sont, par exemple, dissoutes dans un mi-

lieu non absorbant, l'absorption sera proportionnelle à la concentration. La formule de base nous permet d'énoncer ces lois en disant que:

1° Si l'épaisseur croît en progression arithmétique, I décroît en progression géométrique;

2° Si la concentration croît en progression arithmétique, I décroît en progression géométrique.

La loi de Beer, au fur et à mesure que les techniques expérimentales se sont perfectionnées, a rencontré de nombreuses exceptions; mais les études plus approfondies de ces cas exceptionnels (travaux de V. Halban) (3) ont montré que les écarts à la loi pouvaient être attribués à des modifications chimiques des molécules absorbantes. Il en résulte que la méthode des spectres d'absorption ultra-violets, indépendamment des identifications et dosages qu'elle permet, pourra être utilisée pour l'étude des différents états d'agrégation des molécules.

4) **Aperçu historique**

De nombreux auteurs avaient compris l'intérêt de l'étude des spectres ultra-violets; aussi, avant d'exposer nos recherches personnelles et notre méthode de travail, nous voulons donner un aperçu historique de la question et des méthodes employées par différents auteurs.

Les premières observations sur les spectres d'absorption ont été faites par Brewster en 1833, et par Becquerel en 1843, mais les premiers travaux qui comptent dans l'ultra-violet semblent être ceux de Miller et Stokes. Dans la méthode de Stokes le rayonnement ultra-violet était rendu visible par fluorescence. Quant à l'appareil de Miller, c'était un véritable spectrographe à optique de quartz. Dans son mémoire, il donne les résultats relatifs à 155 corps. En 1872, Hartley eut en mains l'instrument de Miller, le perfectionna et continua les recherches. C'est à Hartley et Huntington (1879) que l'on doit les premiers véritables spectres d'absorption ultra-violets de composés organiques. Après eux, de nombreux auteurs parmi lesquels Bielecki (4), Dobbie, A. Lauder, E. Baly, Stewart, V. Henri, Gompel, Haller et Lucas

(5), Warmser, Klingstedt (6), Ch. Dhéré (7), Massol, Faucon (8), P. Steiner, de Laet, Zangger (9), Marchlewski et Moroz (10), MM. Courtot et ses élèves à Nancy, Mme Ramart-Lucas et ses élèves, MM. Fabre et Tassilly (11), étudièrent les composés chimiques. Toutefois nous soulignerons plus particulièrement Hartley en 1885 (12), Dobbie, Lauder et Tinkler en 1903 et 1904 (13), Purvis en 1910 (14), Gompel et V. Henri en 1913 (15), de Laet en 1921 (16), Fischer en 1925 (17), Steiner en 1926 (18), Brustier en 1926 (19), Castille et Ruppel en 1928 (20), et A. Andant en 1929 (21) qui étudièrent les spectres d'absorption ultra-violetts d'un certain nombre d'alcaloïdes végétaux.

Parmi les nombreuses méthodes utilisées pour l'obtention des spectrogrammes, nous citerons les plus importantes, celles qui montrent les progrès accomplis dans l'étude de l'absorption ultra-violette.

Les expérimentateurs qui précédèrent Hartley employaient des méthodes entièrement qualitatives, ou à peine quantitatives. Hartley et ses élèves mirent au point une méthode quantitative en cherchant, pour un corps donné et pour une longueur d'onde donnée, quelle était l'épaisseur qui cessait de transmettre le rayonnement. En diluant progressivement la solution on pouvait suivre la marche de l'absorption et tracer une courbe avec en abscisses les longueurs d'onde, et en ordonnées les épaisseurs équivalentes d'une solution étalon, ou leur logarithme. Alors que les longueurs d'onde des maxima d'absorption ainsi obtenus sont assez exactes, les courbes ne donnent pas une idée précise de leur intensité, et les comparaisons entre les spectres de deux corps sont difficiles car il n'est guère possible de se placer dans des conditions comparables. Les détails des courbes échappent également à cette méthode.

Tandis que les expériences précédentes portaient sur des corps de formule assez compliquée, M. V. Henri et ses élèves firent une étude systématique de composés organiques simples, employant une méthode qui permettait de tracer les courbes résultantes en coordonnées ϵ et λ . Pour cela, V. Henri s'appuie sur la loi de Schwarzschild exprimant que le noircissement d'une plaque photographique est lié au temps d'exposition t et à l'intensité I par la relation:

$$I.t^n = c$$

d étant la densité de la plaque, et n étant une constante qui dépend de la plaque photographique employée et de la méthode de développement. Les spectres sont photographiés alternativement à travers les mêmes épaisseurs avec un temps de pose t_0 pour le solvant et t pour la solution. On cherche sur les spectres ainsi obtenus les longueurs d'onde λ pour lesquelles les noircissements sont les mêmes, et l'on aura pour ces longueurs d'onde:

$$I_0 t_0^n = I t^n$$

Dans ces conditions, la densité optique de la solution D sera donnée par:

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} = n \log_{10} \frac{t}{t_0}$$

Or

$$D = \epsilon \cdot c \cdot l$$

donc

$$\epsilon = \frac{n}{cl} \cdot \log \frac{t}{t_0}$$

Cette méthode a donné d'excellents résultats mais elle semble nécessiter beaucoup de temps; de plus, elle suppose une détermination indépendante du facteur n, cette détermination ne pouvant pas être extrêmement précise.

Les sources lumineuses utilisées dans la méthode de V. Henri sont, soit une étincelle condensée éclatant entre deux électrodes de fer et de cadmium, ou deux électrodes de cuivre, soit une étincelle de haute fréquence d'environ un million d'oscillations par seconde éclatant entre deux électrodes d'aluminium, sous l'eau, dans une cuve munie d'une fenêtre de quartz. Les cuves d'absorption utilisées dans cette méthode sont des doubles cylindres de verre rodé s'adaptant l'un dans l'autre très exactement et fermés par des fenêtres de quartz. L'épaisseur de la couche liquide absorbante est variable de 2 à 100 mm.

Quant aux méthodes qui semblent être les plus utilisées actuellement, elles se caractérisent par ce qu'elles font appel à des sources lumineuses donnant dans l'intervalle étudié un spectre absolument continu: ce sont les tubes à hydrogène sous pression

réduite que nous aurons l'occasion de décrire. Par ailleurs, les méthodes modernes utilisent aussi la comparaison entre des spectres consécutifs obtenus l'un à travers le solvant, l'autre à travers la solution, ou à travers deux épaisseurs différentes du même corps; mais les spectres sont obtenus avec un même temps de pose et un système duplicateur pour les faisceaux lumineux, et la réduction d'intensité de l'un d'eux, au lieu de faire appel aux propriétés variables et assez mal connues des plaques photographiques, s'obtient soit par des dispositifs de polarisation, soit par une méthode de secteur tournant d'angle variable, ou de diaphragmes. Récemment est apparu sur le marché un dispositif utilisant une cuve à échelons, et donnant tous les spectres nécessaires en une seule pose; il nous a paru difficile de nettoyer parfaitement et souvent une cuve ainsi constituée.

Dans la méthode que nous avons utilisée et que nous décrirons en détail dans la partie expérimentale, on photographie en une seule pose le spectre d'absorption à travers la solution et six spectres provenant de flux lumineux ayant traversé le solvant, leurs intensités étant dans un rapport connu et fixe. On évite ainsi les erreurs dues aux fluctuations de la source, et les erreurs que l'on peut commettre dans la détermination, à chaque expérience, du facteur de réduction par diaphragme, secteur ou glazebrook. De plus, le dépouillement au microphotomètre, et nous le justifierons, assure une plus grande précision des mesures.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Dans les paragraphes qui suivront nous décrirons successivement le matériel et la méthode que nous avons adoptés pour l'obtention de nos spectres d'absorption ultra-violets, et nous ferons une étude critique de ces procédés.

L'APPAREILLAGE

1) La source d'ultra-violet

On sait que si l'on fait passer une décharge électrique soit dans une atmosphère d'hydrogène humide, soit dans une atmosphère d'hydrogène parfaitement sec, sous des pressions convenablement choisies, on obtient en prédominance, dans le premier cas le spectre de Balmer, caractérisé par quatre raies principales dénommées $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$, et $H\delta$, et dans le second le spectre continu de l'hydrogène dans l'ultra-violet. Ce spectre s'étend jusqu'aux bandes d'absorption de l'oxygène.

Comme source ultra-violette nous avons utilisé le tube à hydrogène à grande intensité, de Chalonge et Lambrey (21). Le commerce livre actuellement des tubes à hydrogène parfaitement au point, et nous n'avons pas hésité à en employer un au lieu des dispositifs utilisés dans la méthode de V. Henri.

Le tube à hydrogène de Chalonge et Lambrey pour l'obtention d'un spectre continu dans l'ultra-violet est entièrement construit en verre boro-silicaté (fig. 1). Il est muni d'un tube capillaire K dont les extrémités F sont évasées et dans lesquelles viennent se loger les électrodes circulaires C et C'. Le capillaire et les électrodes sont refroidis par une circulation d'eau. L'une des extrémités du tube proprement dit est terminée par un fond

arrondi. L'autre extrémité est fermée par une glace de quartz cristallin, mastiquée sur un rodage plan, perpendiculaire à l'axe du capillaire. Un appendice G', soudé au tube, contient une petite quantité de métal alcalin distillé; ce dernier assure la siccité parfaite du gaz à l'intérieur du tube.

L'alimentation du tube est faite par un courant alternatif de 110 volts. Elle est faite au moyen d'un groupe comprenant un transformateur T de 2000 volts, et d'une self variable S de 400 watts; cette dernière est destinée à régler l'intensité du courant au moyen d'un noyau de fer doux que l'on peut faire sortir à

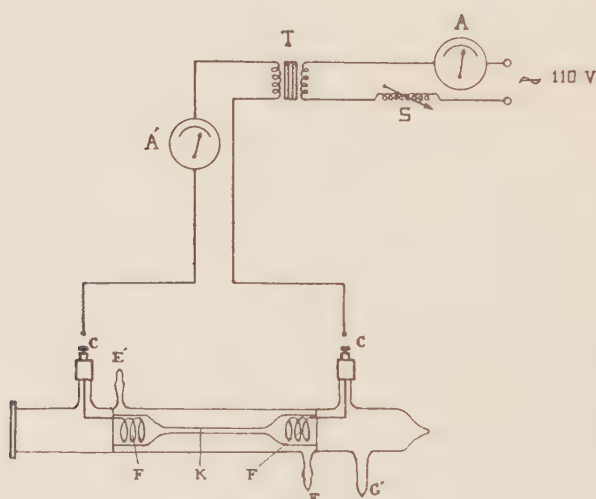


FIG. 1

volonté de l'intérieur du tube où il est logé. Le régime normal de fonctionnement du tube est de 150 à 200 milliampères dans le circuit du secondaire du transformateur; toutefois le système d'alimentation permet d'atteindre 500 milliampères.

La commodité d'emploi du tube à hydrogène de Chalonge et Lambrey est remarquable. Nous avons fait toutes nos expériences avec le même tube en vérifiant très soigneusement avant chaque expérience les intensités au primaire et au secondaire du transformateur. Nous avons toujours opéré avec 3 ampères mesurés par un ampèremètre thermique A au primaire, et 150 milliampères mesurés par A' au secondaire du transformateur. Tou-

tefois certaines précautions sont à prendre pour l'utilisation du tube à hydrogène. Il faut:

a) Ne jamais admettre le courant dans le tube sans avoir établi au préalable la circulation d'eau. L'omission de cette recommandation amènerait la rupture immédiate du tube capillaire.

b) Ne jamais trop pousser le régime du tube. L'apparition de la raie jaune D du sodium, facilement visible avec un spectroscope à main, indique que la température de la paroi interne du capillaire est trop élevée et voisine de la température de fusion du verre. Employé dans de bonnes conditions on obtient, avec une très longue durée du tube, dans des conditions d'emploi particulièrement aisées, un spectre parfaitement continu jusqu'à la limite d'utilisation des plaques, avec une répartition d'intensité qui permet de bonnes mesures dans tout cet intervalle.

2) Le spectrographe

L'appareil que nous avons utilisé au cours de nos travaux est le spectrographe à optique de quartz construit par la maison Adam Hilger. C'est le spectrographe E 316, entièrement métallique, monté sur quatre pieds, ce qui assure une bonne stabilité. Le système optique a été construit d'après les plus récentes recherches, et donne un spectre qui s'étend depuis 2.000 U. A. dans l'ultra-violet jusque 8.000 U. A. dans le spectre visible. Le système optique est composé de deux lentilles et d'un prisme de quartz. Les derniers travaux faits dans le domaine des lentilles ont permis la réalisation de surfaces asphériques dont la production est régulièrement contrôlée par la méthode interférométrique; ils ont permis d'atteindre une plus grande ouverture accompagnée néanmoins d'une diminution du nombre des lentilles accolées. Tous ces facteurs ont contribué à un gain appréciable dans la luminosité de l'appareil. Le type récent que nous avons est, en effet, utilisable à pleine ouverture avec une très bonne définition des raies, meilleure qu'avec les précédents modèles.

La distance focale de ces lentilles est de 610 mm. pour la raie D du sodium. Leur diamètre est de 15 mm. Le système dispersif est un prisme de quartz du type Cornu, de 41 mm. de hauteur, et dont les faces mesurent 65 mm.

Le spectre de 5.000 à 2.000 U. A. a environ 200 mm. de long, et se photographie sur des plaques de 10 sur 25 cm.

Les résidus d'aberration, inévitables dans un système optique où l'on ne peut réaliser des conditions d'achromatisme, sont corrigés de façon satisfaisante par une mise en place plus parfaite de la plaque. L'appareil, entièrement métallique, a une grande rigidité, et donne des résultats d'une fidélité parfaite.

Chaque lentille peut être réglée au moyen d'un chariot mobile. Le châssis entièrement métallique donne aux plaques la courbure indispensable pour l'obtention de clichés nets. Une crémaillère permet de prendre un grand nombre de spectrogrammes sur la même plaque.

Un dispositif spécial, constitué par une réglette graduée que l'on peut mettre en contact avec la plaque, et qu'on éclaire à l'aide d'un système à grande ouverture pratiqué dans l'armature du spectrographe, permet de photographier sur chaque plaque une échelle donnant une graduation de la plaque en longueur d'onde. Ce renseignement n'est qu'une première approximation, la seule façon précise de déterminer les longueurs d'onde étant d'utiliser un spectre de référence. Nous avons utilisé celui du fer, riche en raies, et très bien connu. Nous avons vérifié la correspondance de l'échelle des longueurs d'onde au début de nos expériences, et nous avons fait chaque fois les corrections (allant jusqu'à 10 à 15 U. A. vers les grandes longueurs d'onde). Au cours de nos expériences nous avons fait les corrections à plusieurs reprises. Chaque fois nous avons retrouvé les mêmes nombres. Nous donnons dans le tableau I les corrections qu'il y a lieu d'apporter à chaque mesure.

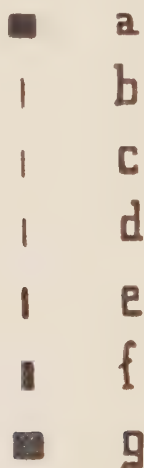
TABLEAU I

Etalonnage de l'échelle des longueurs d'onde

Divisions de l'échelle	Longueur	Correction
—	—	—
2100 U. A.	2100,17	0,17
2150	2150,20	0,20
2200	2200,4	0,4
2250	2250,9	0,9
2300	2302	2
2350	2353,2	3,2
2400	2404	4
2450	2455	5
2500	2505,3	5,3
2550	2555,4	5,4
2600	2605,5	5,5
2650	2655,5	5,5
2700	2705,5	5,5
2710	2715,5	5,5
2760	2766,5	6,5
2800	2807	7
2850	2858	8
2900	2909	9
2950	2959,5	9,5
3000	3010	10
3200	3212	12
3250	3264	14
3300	3315	15

3) La cuve d'absorption

Durant toutes nos expériences nous avons utilisé comme cuve d'absorption la cuve de Moll, Burger et Reichert. Cet instrument a été réalisé récemment pour une mesure rapide et précise de l'absorption spectrale, spécialement dans l'ultra-violet, au moyen de la méthode photographique. Une simple exposition suffit pour la production du spectre d'absorption et de tous les spectres nécessaires à la comparaison. Par sa rapidité ce procédé est très pratique pour les recherches de plusieurs substances qui sont sensibles aux radiations ultra-violettes ou qui, pour d'autres raisons, changent de nature rapidement avec le temps.



La source de lumière, le tube à hydrogène qui donne un spectre continu à haute intensité, est placée à 60 cm. d'une lentille de quartz L; derrière cette lentille est monté un disque avec deux ouvertures circulaires D et D'. Les pinceaux traversant ces ouvertures passent dans des cellules de quartz C et C': l'une d'elles renferme le solvant et l'autre la solution à examiner. Les prismes de quartz P et P' sont placés l'un au dessus de l'autre, et la fente S forme l'entrée du spectrographe Sp. La fente S consiste en une série d'ouvertures rectangulaires de 0,5 mm. de hauteur chacune, et séparées les unes des autres par une distance de 1 mm. Le faisceau lumineux qui traverse la solution tombe en a, et celui passant à travers le solvant en b, c, d, e, f, g; g est de la même di-

mension que a, tandis que les largeurs des ouvertures de g à b décroissent en progression géométrique de raison 2. Ces sept spectres apparaissent sur la plaque photographique. Les spectres de g à b ont des intensités qui sont proportionnelles aux largeurs des fentes correspondantes, de sorte qu'on peut en déduire la courbe de noircissement de la plaque (fig. 2).

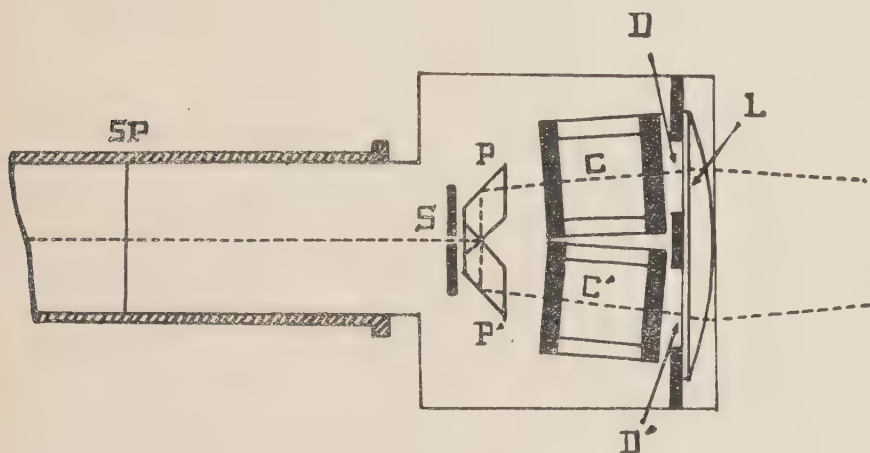


FIG. 2

L'instrument complet, comprenant les lentilles de quartz, les cellules, les prismes et la fente, est introduit dans le tube collimateur du spectrographe. Les cellules ou cuves que nous avons employées pour toutes nos mesures ont respectivement 20, 5, 1 mm. de profondeur; elles ne sont pas cimentées. Le commerce livre un absorptiomètre à cuves beaucoup plus grandes, mais nous avons pu remarquer que ces trois dimensions étaient suffisantes pour nos travaux.

Nous pensons que ce procédé présente un progrès sensible sur les différents types de cuves d'absorption employées jusqu'alors.

D'autres auteurs ont utilisé la cuve d'absorption connue sous le nom de tube de Baly. Ce tube est constitué par un sorte de seringue en cristal dont le corps de pompe est gradué en millimètres. Le piston, également en cristal, est constitué par un tube. Chacune de ces deux pièces est fermée aux extrémités par des lames de quartz, à faces parallèles. Au corps de pompe est

adapté un réservoir en cristal dans lequel on verse la solution à étudier. Grâce au piston, on peut faire varier l'épaisseur de la couche liquide. Les lames de quartz sont collées au tube de Baly, soit avec de la gélatine bichromatée, soit au baume de Canada.

Il nous a paru que l'on devait rencontrer:

a) Une difficulté de mesurer exactement l'épaisseur de la couche liquide. Ce tube ne permet pas, en cas de doute sur un résultat, de répéter un spectrogramme rigoureusement dans les mêmes conditions expérimentales.

b) Une difficulté de lavage parfait du tube. Il faut laver de nombreuses fois le tube et chaque fois avec une certaine quantité de solution avant de faire un cliché, ce qui est très gênant quand on dispose d'une quantité minime de substance.

De plus, il ne permet pas d'étudier simultanément le spectre de la solution et celui du solvant, d'où une erreur possible entre l'épaisseur de la solution et celle du solvant.

Plus récemment, des auteurs (Florence, Enselme et Pozzi) (23) ont employé les cuves de Scheibe à fenêtres de quartz, sans mastic, cuves échelonnées logarithmiquement. Ces cuves s'adaptent à un prisme de Hüfner muni d'un condensateur de lumière. Ce prisme est destiné à réunir sur la fente du spectrographe les faisceaux qui ont traversé deux cuves contenant l'une le solvant, l'autre la solution. Les différences d'intensité lumineuse entre le faisceau qui traverse le solvant et celui qui traverse la solution sont produites au moyen d'un secteur tournant. Ce dernier dispositif, présentant une amélioration très nette sur les techniques précédentes, ne semble pas avoir les avantages de rapidité du système que nous avons utilisé.

4) Les plaques photographiques

Dans les conditions actuelles, le choix des plaques photographiques n'est plus un problème difficile à résoudre: en effet, la gamme offerte par les fabricants est extrêmement étendue, avec à peu près toutes les caractéristiques que l'on peut désirer. D'une part il était indiqué pour nous de choisir des plaques qui avaient un facteur de contraste γ élevé, afin d'augmenter la précision des

mesures, mais il nous fallait d'autre part un γ assez faible, afin de ne pas rendre trop critique le choix des concentrations, des épaisseurs et des temps de pose. Ensuite, le dépouillement à l'aide du microphotomètre, qui a été réalisé au laboratoire, nous amenait à éviter les plaques ayant un grain trop gros. Enfin, le souci d'éviter des temps de pose trop longs, et des considérations dûes à l'emploi du microphotomètre nous amenaient à choisir des plaques sensibles dont la caractéristique coupe aussi près que possible l'origine de l'axe des densités.

Parmi les plaques françaises nous avons utilisé surtout des plaques Lumière étiquette bleue, dont l'émulsion récente est suffisamment rapide, en verre extra mince, ce qui permet une adaptation exacte à la courbure du châssis; sur 200 plaques nous n'avons eu qu'une rupture. L'anti-hallo dont elles sont recouvertes s'est montré parfaitement efficace. Les plaques anglaises Welling-ton et Ilford (Iso-Record) ne nous ont pas semblé présenter d'avantages particuliers.

Nous n'avons pas cru, pour le but que nous nous proposons, devoir sensibiliser nos plaques par la méthode de Duclaux et Jeantet. Elle consiste à tremper les plaques dans une solution diluée à 2 pour 1.000 d'huile minérale dans l'éther de pétrole et à les désensibiliser, avant développement, par lavage à l'éther de pétrole. Cette méthode, recommandée par certains auteurs, ne nous a pas semblé indispensable. En effet, avec l'alimentation du tube à hydrogène que nous avons indiquée précédemment nous obtenons un spectre continu allant jusque 2.050 U. A.. Les essais que nous avons faits nous ont montré que grâce à la sensibilisation on pouvait atteindre 2.000 à 1.900 U. A.; mais cette manipulation supplémentaire s'appliquerait mieux à l'étude des spectres d'émission.

5) L'obtention des clichés

L'obtention des clichés est très facile. L'utilisation du système de Moll, Burger et Reichert, ainsi que celle de plaques rapides nous ont permis de faire des temps de pose variant entre 3 et 10 secondes, mesurés au moyen d'un métronome battant la demi seconde. Pour chaque corps à étudier nous avons fait plusieurs

plaques avec des épaisseurs variables, et pour chaque épaisseur des temps de pose différents. En haut et en bas de chaque plaque nous avons photographié une échelle de longueurs d'onde.

Après plusieurs essais de révélateurs, nous avons finalement employé le révélateur concentré « Agfa Rodinal » que nous diluons au trentième. Il nous a donné des résultats très constants, et présente l'avantage de ne pas s'altérer trop rapidement. Pour chaque cliché nous avons utilisé un bain de révélateur neuf. Chaque développement dure de une minute et demie à trois minutes. Nous avons opéré à une température d'environ 18°. La couche anti-halo est soluble dans le révélateur. Les plaques sont ensuite fixées au bain d'hyposulfite de sodium acide. Nous avons lavé à l'eau courante, pendant une heure environ, chacun de nos clichés. La question du lavage et du séchage à l'abri des poussières est un facteur à ne pas négliger: comme toutes les plaques doivent être, par la suite, dépouillées au microphotomètre, il est indispensable qu'elles soient très propres. Nous avons abandonné le procédé commode du séchage à l'alcool.

6) Le dépouillement des clichés

Après avoir examiné attentivement les procédés employés par les différents auteurs: examen visuel ou à la loupe de paires de spectres, nous avons pensé que la seule méthode précise pour faire des mesures d'intensité est une méthode objective utilisant l'emploi d'un microphotomètre. Cet appareil traduit en chiffres, sans qu'intervienne l'appréciation de l'observateur, l'opacité d'une zone toujours très étroite de la plaque, d'où le choix de la cuve de Reichert.

Restait à se procurer un microphotomètre. Le commerce livre de nombreux types de microphotomètres apportant les uns et les autres leurs avantages et leurs inconvénients. Le choix eut été relativement facile, mais le prix trop élevé de cet appareil ne nous permettait pas, avec les modestes crédits du laboratoire, d'en faire l'acquisition. D'ailleurs, l'existence même d'un grand nombre d'appareils différents montre qu'aucun d'entre eux ne réunit tous les avantages.

Cet appareil a été réalisé avec du matériel existant au laboratoire (24) sauf pour les piles, couples et cellules, de la façon suivante:

Un filament assez poussé (lampe sous 4 volts rigoureusement contrôlés par un voltmètre très sensible permettant d'apprécier le $1/50$ de volt) éclaire, à l'aide d'une lentille condensatrice, une fente F_1 réglable en hauteur et en largeur. Un objectif de microscope O_1 (Zeiss, 10) donne de cette fente une image réduite dans le plan de la plaque à dépouiller. Un autre objectif O_2 reprend les faisceaux après traversée de la plaque, et donne dans le plan d'une fente F_2 une image réelle de la partie éclairée. L'ensemble est monté sur un banc d'optique triangulaire, stable (fixé dans un bloc de maçonnerie de 1 m. 30 de hauteur et de 1 m. 80 sur 1 m. 40 de base), chacun des objectifs étant fixé sur un support doué de mouvements à vis dans trois directions rectangulaires, ce qui permet des réglages précis et très faciles (fig. 3). La plaque P

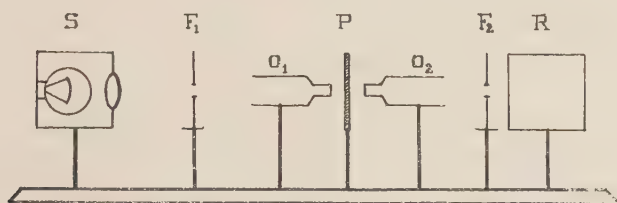


FIG. 3

est placée dans un châssis rigide vertical, supporté par le chariot d'une ancienne machine à diviser. L'accouplement qui rend d'ordinaire le mouvement de l'enregistreur et celui de la plaque solidaires ne nous est pas apparu comme indispensable. Il semble qu'un mouvement indépendant, — mais de vitesse rigoureusement constante, — puisse être appliqué à chacune de ces parties; nous entraînons la plaque par un moteur synchrone, et le tambour portant le papier enregistreur par un mouvement d'horlogerie (dans le cas du fonctionnement de l'appareil comme microphotomètre enregistreur pour déterminer l'absorption dans des régions très étroites de la plaque). Le but poursuivi n'étant pas essentiellement métrologique, cette approximation est très suffisante; d'ailleurs, tant que l'on emploie à l'enregistrement des pa-

piers et non des plaques photographiques, il peut y avoir retrait non uniforme du papier suivant le traitement qu'on lui applique. Le moteur travaille sur trois démultiplicateurs, ce qui permet de donner à la plaque des vitesses de 0,33 mm., 1 mm., ou 4,17 mm. par minute, les grandissements correspondants étant 84, 28 ou 6,7. On peut séparer ce moteur du chariot, et en quelques minutes monter une manivelle qui permet d'employer l'appareil comme microphotomètre non enregistreur. C'est ce que nous avons utilisé pour toutes nos mesures, sauf dans quelques cas isolés où nous avons voulu vérifier exactement, par l'enregistrement, la structure fine de bandes.

Quant à la partie électrique, la pile ou le couple se réclament d'une grande fidélité et d'une grande stabilité; l'emploi de cellules à couche d'arrêt permet d'éliminer l'effet d'inertie dû aux piles, mais l'amplification est malaisée. Pour ce qui est des cellules photoémettrices, elles ont comme avantage l'absence d'inertie et la facilité avec laquelle on peut amplifier les courants qu'elles débitent; d'où une très grande sensibilité possible. D'ailleurs l'emploi de tel ou tel récepteur est commandé par la nature du problème à résoudre. Plutôt que de choisir entre ces différents récepteurs, nous avons adapté au tube qui supporte l'objectif 0, un dispositif qui permet d'utiliser à volonté l'un quelconque de ces récepteurs. Le passage de l'un à l'autre ne demande que quelques minutes.

Néanmoins, pour presque toutes nos expériences, nous avons utilisé successivement la pile et le couple thermoélectriques. La pile que nous avons adoptée au début de notre travail est une pile de Moll, de la maison Kipp et Zonen de Delft, dont la constante de temps est de l'ordre de deux secondes. Par la suite, nous avons préféré à la pile un couple thermoélectrique dans le vide, pour lequel cette constante est de 0,8 seconde.

Pour faciliter le réglage de l'appareil, signalons que le support destiné au récepteur peut recevoir un oculaire, et qu'on réalise ainsi très aisément une mise au point parfaite de l'image de F, sur la plaque.

Nous utilisons un galvanomètre de Moll du type « original » à shunt magnétique et sensible à 3.10^{-9} ampère par mm., dans les conditions d'emploi. Ce galvanomètre est très stable car il est

fixé également sur un socle; les fils allant du couple thermoélectrique au galvanomètre sont isolés thermiquement et électrostatiquement. L'observation est faite sur une règle graduée à 3 mètres, et permet d'évaluer très exactement le $1/2$ millimètre. La caractéristique la plus remarquable de ce galvanomètre est, avec sa robustesse, son exceptionnelle stabilité de zéro. Les déviations obtenues peuvent varier dans de larges limites; on s'arrange pour que le passage de l'éclairement 0 à l'éclairement maximum donne environ 30 cm.

Il ne semble pas qu'on ait intérêt à accroître la précision de la mesure en utilisant une plus grande déviation et une échelle circulaire. D'autre part, l'emploi de la pile au lieu du couple conduit à une sensibilité qui peut être plus grande, mais le temps nécessaire à chaque mesure est multiplié par 3. De plus cette pile est sensible aux modifications extérieures, et n'est vraiment avantageuse qu'employée dans un local réservé uniquement à de telles mesures. L'emploi d'un galvanomètre Zernike Zc, couplé sur une pile, permet d'obtenir des sensibilités telles que le passage d'une densité 0,95 à une densité 1,2 donne une déviation de 30 cm. pour une fente de 0,03 mm. sur 0,4 mm. de hauteur. Enfin la très grande sensibilité obtenue avec une cellule et un amplificateur ne nous a pas été nécessaire. Nous avons vérifié que, grâce à la disposition des diaphragmes et des systèmes optiques, la lumière aberrante est complètement éliminée; on peut même éclairer la plaque sous une faible incidence, avec une source pas trop intense, sans introduire de perturbation. Ceci permet d'examiner la partie en cours de dépouillement, et surtout de se placer commodément et exactement au point choisi sur l'échelle des longueurs d'onde que porte la plaque.

LES SOLVANTS

Les solvants utilisés habituellement pour l'étude des spectres d'absorption ultra-violets sont: l'hexane, l'éther éthylique anhydre, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique et l'eau distillée.

Pour toutes les mesures d'absorption, le choix du solvant est guidé d'une part par la solubilité de la substance à étudier, d'au-

tre part par la qualité du spectre que l'on obtient suivant le solvant utilisé.

Sans entrer dans le détail nous signalerons cependant que certains solvants, couramment employés, sont inutilisables: acétone, benzène, pyridine, car ils absorbent toute une partie de la région ultra-violette. Le chloroforme et le tétrachlorure de carbone ne sont pas recommandables, car ils absorbent une portion importante de l'ultra-violet extrême.

Les recherches de Hantzsch (25), Ley et Hunecke (26) et celles de Luthy (27) ont montré que le solvant pouvait avoir une influence sur la forme du spectre obtenu: par exemple le spectre de l'acroléine dans l'hexane a trois bandes, dans l'eau on ne trouve qu'une bande élargie. D'une façon générale, cette influence se manifeste lorsque l'on a affaire à des composés ayant un moment électrique permanent. On conçoit aussi que certaines molécules puissent, au contact d'un solvant comme l'eau, en fixer une molécule, ce qui a pour effet de faire disparaître des particularités de la molécule dissoute. L'influence du solvant joue également un rôle sur la constante d'équilibre de deux formes possibles (forme cétonique, forme énolique). Enfin il peut y avoir des associations entre le corps dissous et le solvant.

Le pentane, l'hexane, l'éther éthylique, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'eau distillée sont les solvants auxquels on fait appel. Nous n'avons pas utilisé les deux premiers à cause des difficultés de solubilité des corps que nous avons étudiés et à cause de la difficulté d'obtenir ces solvants assez purs en grande quantité. Nous avons également abandonné l'alcool éthylique absolu, car celui que livre le commerce renferme du benzène en quantité très petite mais suffisante pour faire apparaître très nettement les bandes d'absorption du benzène.

Nous avons utilisé comme solvants l'alcool éthylique à 96" et l'eau distillée. Ils permettent la solubilité d'un très grand nombre de corps, tout en n'altérant pas les spectres. Nous avons eu soin néanmoins de distiller l'alcool de sorte qu'il ne renferme plus comme impureté que de l'eau qui ne gêne en rien la qualité du spectre. De même pour l'eau distillée que nous avons redistillée. Nous avons contrôlé chaque fois la transparence du solvant utilisé. Nous indiquerons pour chaque corps le solvant employé.

CHAPITRE II

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE

Nous avons choisi comme exemple le cas de la morphine et de la génomorphine. Avant de dépouiller le spectrogramme il importe de faire un essai pour connaître la concentration à utiliser, car il faut éviter ou une absorption générale trop marquée à partir d'une certaine longueur d'onde, ou des bandes d'absorption qui seraient des trous complets, ce qui interdirait toute mesure microphotométrique.

Afin d'avoir une pesée rigoureuse nous sommes toujours parti d'une solution centinormale. Dans l'exemple choisi cette solution N/100 était trop concentrée. Nous avons fait une solution N/1000 qui permettait, avec les cuves de 5 et 1 mm., d'obtenir les spectres complets de la morphine et de la génomorphine.

Sur chaque plaque nous avons photographié deux échelles, ce qui définit la direction suivant laquelle on doit déplacer le spot du microphotomètre.

Avant le dépouillement il faut s'assurer que la plaque ne présente aucun défaut susceptible d'empêcher l'utilisation du microphotomètre dans la partie à étudier: trous d'épingle, dépôts. Il faut également vérifier que la transparence est normale.

Nous avons pu constater au cours de nos expériences que les plaques, satisfaisantes au microphotomètre, paraissent à l'œil beaucoup trop pâles et assez peu contrastées. Nous avons été obligé de réduire les temps de pose utilisés au début. Le dépouillement d'un cliché est assez simple, mais demande plusieurs heures de travail. En effet, il est nécessaire de faire un très grand nombre de mesures allant généralement de 2150 U. A. (quelquefois moins) à 3700 U. A. L'échelle des longueurs d'onde que nous photographions en haut et en bas de chaque plaque est divisée de 10 en 10 U. A. jusque vers 4000 U. A., puis de 50 en 50 et finalement de 100 en 100 U. A. dans le rouge. La plaque est placée dans le sens de sa hauteur de telle sorte que l'image de

l'objectif 0₁ coupe, pendant le mouvement de translation, les sept spectres.

On commence par pointer une certaine longueur d'onde en ayant soin de disposer la plaque de façon à ce que la droite qui joint deux longueurs d'onde identiques soit parallèle au mouvement de translation; puis, au moyen de la manivelle on fait passer lentement le spot explorateur le long des sept spectres en notant chaque fois le maximum correspondant à l'intensité des spectres. Les six premières mesures donnent la courbe de noir-

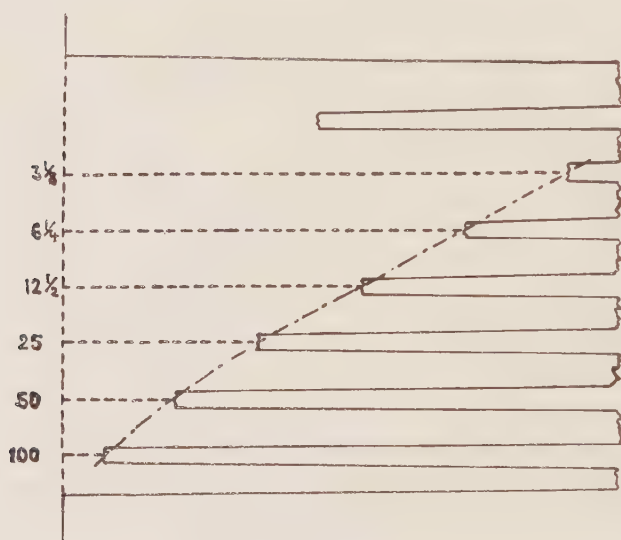


FIG. 4

cissement de la plaque, la septième donne un nombre qui correspond à l'intensité de la solution à examiner. Il suffit de faire une interpolation pour avoir l'absorption de la solution au point considéré. Par exemple, 2750 U. Å. pour la morphine on obtient les valeurs respectives suivantes:

$$\begin{aligned} x &= 200,5 \\ 100 &= 244, \\ 50 &= 223, \\ 25 &= 198, \end{aligned}$$

Par interpolation on obtient pour $100 \frac{I}{I_0}$ la valeur 27,5.

Chaque longueur d'onde demande donc au plus sept mesures qui se font les unes après les autres toutes dans le même sens afin d'éviter la très légère erreur due au temps perdu dans le mouvement de translation. Connaissant $100 \frac{I}{I_0}$, il faut déterminer le coefficient d'absorption, et de là son logarithme pour la construction de la courbe. Par application de la loi de Beer on calcule facilement $K = \epsilon c$ correspondant à la longueur l de la cuve utilisée, et en tenant compte de la concentration c on calcule ϵ , et de là $\log \epsilon$.

Dans le cas pris comme exemple nous avons:

$$100 \frac{I}{I_0} = 27,5; K = 1,121; \epsilon = 1121; \log \epsilon = 3,05$$

Pour éviter des calculs fastidieux et surtout pour ne pas commettre d'erreur, nous avons établi au début de notre travail une table donnant K en fonction de $\frac{I}{I_0}$ pour les différentes longueurs de cuve, $\frac{I}{I_0}$ variant de 0,001 à 1, table que nous avons vérifiée à deux reprises.

Il ne reste plus qu'à tracer la courbe. Le tracé est analogue à tous les tracés habituels (voir la courbe page 87).



2400	2420	2440	2460	2480	2500	2520
—	—	—	—	—	—	—
16,8	17,2	17,8	18,6	19,6	20,5	21,3
20,95	21,1	20,25	21,7	22,2	22,5	22,8
18,1	18,6	18,8	19	19,7	20	20,6
15,6	16	16,2	17	17		
37	38,5	40,3	46,4	49	60	65

2700	2710	2720	2730	2740	2750	2760	2770	2780	2790
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	20,7	20,7	20,45	20,2	20,05	19,8	19,5	19,3	18,4
24,15	24,2	24,2	24,3	24,35	24,4	24,5	24,5	24,6	24,6
21,9	21,9	22	22	22	22,3	22,35	22,3	22,5	22,8
19,35	19,5	19,85	19,5	19,6	19,8	19,9	19,95	19,95	20,1
						16,6	16,6	16,7	16,7
41,1	37,5	34,8	34,5	31,2	27,5	24,6	23,3	22,5	18,8

2880	2890	2900	2920	2940	2960	2980	3000
—	—	—	—	—	—	—	—
17,9	16,6	16,9	18	19,9	21,3	22,5	23,15
24,9	24,05	24,1	24,1	24,2	24,1	24,2	24,2
22,9	21,8	21,9	21,9	22,2	22	22	22
20,6	19,3	19,3	19,4	19,5	19,4		
17,2	15,7	15,9	15,8				
15	15,6	16,1	20,1	28,7	43	61	76

GÉNOMORPHINE $\frac{N}{1000}$, Cuve 1 mm.

λ	2280	2300	2320	2340	2360	2380	2400
x	14,1	14,6	15,2	15,5	15,9	16,3	16,6
100	18	18,4	18,9	18,9	19,5	20	20,4
50	15,9	16,3	16,7	16,8	17,1	17,4	17,7
25	14,3	14,5	14,8	14,9	15,1	15,2	15,4
12,5							
6,25							
3,125							
I							
100 $\frac{I}{I_0}$	22,2	26,4	30,2	32,8	35	36,1	38,6

λ	2600	2620	2640	2660	2680	2700	2710
x	23,4	23,5	23,6	22,6	22,5	22,25	22,2
100	25,1	25	24,8	24,6	24,65	24,75	24,8
50	22,8	22,9	22,9	22,5	22,7	22,75	22,8
25					20,2	20,35	20,4
12,5							
6,25							
3,125							
I							
100 $\frac{I}{I_0}$	63	64	68	52,4	48	45	43,7

λ	2810	2820	2830	2840	2850	2860	2870
x	20,1	20,2	19,9	19,9	19,7	19,6	19,6
100	25,1	25,2	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3
50	23,3	23,3	23,4	23,5	24,1	23,5	23,4
25	21	20,9	21,1	21,1	21,1	21,1	21,3
12,5	17,8	17,7	17,8	17,9	17,9	18	18
6,25							
3,125							
I							
100 $\frac{I}{I_0}$	21,5	22,3	20,5	20,3	19,5	19	18,5

Cuve 5 mm.								N
								1000
2420	2440	2460	2480	2500	2520	2540	2560	2580
—	—	—	—	—	—	—	—	—
17,1	17,7	18,3	19,7	20,1	21,1	21	22,3	22,95
20,6	20,9	21,2	21,4	21,8	22,1	24,6	24,7	25,1
18	18,5	18,7	19	19,3	19,7	22,5	22,6	22,7
15,5	15,9	16,1				20	20,2	

41	42,3	46,1	64	66	79	35	46,8	55
----	------	------	----	----	----	----	------	----

2720	2730	2740	2750	2760	2770	2780	2790	2800
—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	21,75	21,4	21,4	21,2	21	20,8	20,5	20,3
24,8	24,8	24,9	25,1	25,1	25,1	25,2	25,2	25,2
22,8	22,9	23	23,2	23,2	23,2	23,1	23,4	23,3
20,4	20,35	20,6	20,6	20,9	20,9	20,9	21	20,9
						17,6	17,5	17,7

41,6	38,7	34,3	32,6	28,2	26,1	24,6	23,3	22,7
------	------	------	------	------	------	------	------	------

2880	2890	2900	2920	2940	2960	2980	3000
—	—	—	—	—	—	—	—
19,85	18,8	19,1	20,3	21,8	23,1	23,9	24,3
25,4	24,5	24,4	24,7	24,7	24,7	24,6	24,7
23,7	22,5	22,5	22,7	22,8	22,7	22,5	22,7
21,5	20,2	20,1	20,25	20,3			
18,5	16,7	16,7	16,8				

18,1	20	21,3	25,1	40	60	83	90
------	----	------	------	----	----	----	----

MORPHINE

λ	$100 \frac{I}{I_0}$	K	ϵ	$\log. \epsilon$
2280	17.7	7,520	7520	3.87
2300	20.5	6,882	6882	3.83
2320	23.6	6,270	6270	3.79
2340	28.4	5,466	5466	3.73
2360	34.3	4,634	4634	3.66
2380	36.1	4,425	4425	3.64
2400	37	4,318	4318	3.63
2420	38.5	4,145	4145	3.61
2440	40.3	3,947	3947	3.59
2460	46.4	3,334	3334	3.52
2480	49	3,098	3098	3.49
2500	60	2,218	2218	3.34
2520	65	1,871	1871	3.27
2540	22.1	1,311	1311	3.11
2560	35	0.9118	911.8	2.96
2580	47.2	0.6521	652.1	2.81
2600	54.6	0.5256	525.6	2.72
2620	54.5	0.5272	527.2	2.722
2640	53.2	0.5514	551.4	2.74
2660	47.9	0.6393	639.3	2.80
2680	45.3	0.6878	687.8	2.83
2700	41.1	0.7733	773.3	2.88
2710	37.5	0.8519	851.9	2.93
2720	34.8	0.9168	916.8	2.962
2730	34.5	0.9243	924.3	2.966
2740	31.2	1.011	1011	3.004
2750	27.5	1.121	1121	3.05
2760	24.6	1.218	1218	3.08
2770	23.3	1.265	1265	3.10
2780	22.5	1.295	1295	3.11
2790	18.8	1.451	1451	3.16
2800	19.8	1.406	1406	3.14
2810	18.9	1.447	1447	3.16
2820	17.3	1.524	1524	3.18
2830	17.5	1.514	1514	3.18
2840	16.7	1.554	1554	3.191
2850	16.2	1.581	1581	3.199
2860	15.3	1.630	1630	3.212
2870	15.1	1.642	1642	3.215
2880	15	1.647	1647	3.217
2890	15.6	1.613	1613	3.207
2900	16.1	1.586	1586	3.200
2920	20.1	1.393	1393	3.14
2940	28.7	1.084	1084	3.03
2960	43	0.7330	733	2.86
2980	61	0.4290	429	2.63
3000	76	0.2383	238.3	2.37

GÉNOMORPHINE

λ	$100 \frac{I}{I_0}$	K	ϵ	$\log. \epsilon$
2280	22,2	6,536	6536	3,81
2300	26,4	5,784	5784	3,76
2320	30,2	5,199	5199	3,71
2340	32,8	4,841	4841	3,68
2360	35	4,559	4559	3,65
2380	36,1	4,425	4425	3,64
2400	38,6	4,134	4134	3,61
2420	41	3,872	3872	3,58
2440	42,3	3,736	3736	3,57
2460	46,1	3,360	3360	3,52
2480	64	1,938	1938	3,28
2500	66	1,804	1804	3,25
2520	79	1,023	1023	3,009
2540	35	0,9118	911,8	2,96
2560	46,8	0,6595	659,5	2,82
2580	55	0,5192	519,2	2,71
2600	63	0,4013	401,3	2,60
2620	64	0,3876	387,6	2,58
2640	68	0,3349	334,9	2,52
2660	52,4	0,5680	568	2,75
2680	48	0,6375	637,5	2,80
2700	45	0,6930	693	2,84
2710	43,7	0,719	719	2,85
2720	41,6	0,761	761	2,88
2730	38,7	0,824	824	2,91
2740	34,3	0,929	929	2,96
2750	32,6	0,973	973	2,988
2760	28,2	1,099	1099	3,04
2770	26,1	1,166	1166	3,06
2780	24,6	1,218	1218	3,08
2790	23,3	1,265	1265	3,10
2800	22,7	1,288	1288	3,11
2810	21,5	1,335	1335	3,12
2820	22,3	1,303	1303	3,11
2830	20,5	1,376	1376	3,189
2840	20,3	1,385	1385	3,141
2850	19,5	1,420	1420	3,15
2860	19	1,443	1443	3,16
2870	18,5	1,465	1465	3,165
2880	18,1	1,484	1484	3,17
2890	20	1,398	1398	3,14
2900	21,3	1,343	1343	3,12
2920	25,1	1,200	1200	3,079
2940	40	0,7958	795,8	2,90
2960	60	0,4437	443,7	2,64
2980	83	0,1618	161,8	2,209
3000	90	0,0915	91,5	1,96

CHAPITRE III

CRITIQUE DE LA MÉTHODE. — SA VALEUR RELATIVE

Pour discuter des conditions les meilleures dans lesquelles on doit se placer, il est essentiel d'abord de définir le problème qu'on s'est posé et de considérer l'un après l'autre les éléments de l'appareillage. Nous avons eu en vue :

a) La détermination du spectre d'absorption de liquides ou de solutions dans l'intervalle de longueur d'onde que peut donner le spectrographe, ceci pour établir les spectres d'absorption de certaines classes de corps et contribuer ainsi à les définir par un caractère physique important et accessible.

b) Dans un intervalle de longueur d'onde assez faible, la détermination exacte de petites modifications du coefficient d'absorption, ceci en vue d'identifier certains corps et éventuellement de les doser avec la meilleure approximation. Dans le second cas surtout il importait d'avoir un ensemble permettant de déterminer les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption ε avec une précision aussi grande que possible. Les longueurs d'onde sont connues facilement avec assez d'exactitude grâce au spectre du fer. Le facteur important dans toutes les mesures sera donc

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$$

La valeur de la méthode employée est liée à la précision avec laquelle seront connues les densités du cliché photographique. étant entendu qu'il faudra s'assurer ensuite que cette densité traduit avec la même précision la densité optique réelle du milieu à étudier.

On s'arrange, grâce à une expérience préliminaire, pour déterminer la concentration et la longueur de cuve de façon à ce que la zone intéressante du cliché ait une densité de l'ordre de 0,5. On peut d'ailleurs aller de 0,3 à 0,8 sans que les résultats ci-dessus précisés cessent d'être valables.

Le problème est de déterminer l'énergie lumineuse I qui, ayant une longueur d'onde λ , arrive en un certain point P d'une plaque photographique: ce point P appartenant à l'image d'un spectre. Dans ce but, on photographie sur la plaque un certain nombre de spectres dont les intensités sont respectivement, — en unités arbitraires, variant d'ailleurs avec la longueur d'onde utilisée, — 100, 50, 25, 12,5, 6,25, 3,125, cette graduation étant obtenue en agissant sur la largeur de la fente du spectrographe, ce qui la rend valable pour toutes les radiations.

L'appareil indicateur du microphotomètre fournit pour le point P étudié une indication x comprise entre les indications relatives à deux des spectres de comparaison, 50 et 25 par exemple, cette comparaison ayant lieu pour la même longueur d'onde. On a ainsi:

$$a_{25} > x > a_{50}$$

il en résulte que dans l'échelle adoptée pour les intensités, I est compris entre 25 et 50. Pour avoir une interpolation rigoureuse, il faut utiliser la relation entre l'intensité I de la lumière excitatrice et la densité photographique d correspondante, soit:

$$\log I = K + \frac{I}{\gamma} d$$

K et γ étant deux constantes dans un certain domaine des densités, à condition que la fabrication de l'émulsion et que les conditions de développement restent identiques. La densité photographique d est obtenue à l'aide du microphotomètre par la formule de définition:

$$i = i_0 10^{-d}$$

i_0 étant l'indication de l'appareil relative aux régions claires de la plaque, i celle correspondant au point P étudié. Cette formule se met sous une autre forme en passant aux logarithmes:

$$d = \log i_0 - \log i,$$

de sorte que nous obtenons la formule définitive:

$$\log I = A - \frac{1}{\gamma} \log i$$

A dépendant à la fois de la plaque, du microphotomètre et de la longueur d'onde utilisée. Dans les conditions de nos expériences, cette formule nous permet d'écrire:

$$\log 25 = A - \frac{1}{\gamma} \log a_{25}$$

$$\log 50 = A - \frac{1}{\gamma} \log a_{50}$$

$$\log I = A - \frac{1}{\gamma} \log x$$

et l'élimination des constances inconnues donne pour valeur de I, celle définie par la relation:

$$\frac{\log I - \log 25}{\log 50 - \log 25} = \frac{\log a_{25} - \log x}{\log a_{25} - \log a_{50}} \quad \text{ou}$$

$$\log \frac{I}{25} = \log 2 \times \frac{\log a_{25} - \log x}{\log a_{25} - \log a_{50}},$$

à condition que l'on se soit assuré que l'emploi de la relation linéaire entre $\log I$ et $\log i$ est légitime dans la région considérée c'est-à-dire que l'on est dans la partie rectiligne de la courbe $\log I = f(d)$.

Nous allons en utilisant cette formule calculer l'erreur sur I provenant d'erreurs α_1 sur a_{25} , α_2 sur a_{50} , α_3 sur x . La différenciation donne, en tenant compte du coefficient $M = 2,30$ qui s'introduit dans la dérivation des logarithmes décimaux

$$d(\log x) = \frac{1}{M x}$$

$$\frac{d I}{M I} = \frac{\frac{\alpha_1}{M a_{25}} - \frac{\alpha_2}{M x}}{\log a_{25} - \log a_{50}} \times \log 2 - \log \frac{I}{25} \times \frac{\frac{\alpha_1}{M a_{25}} - \frac{\alpha_2}{M x_n}}{\log a_{25} - \log a_{50}}$$

ou

$$d I = \frac{1}{I} \log \frac{a_{25}}{a_{50}}$$

$$\left[-\frac{\alpha_1}{a_{25}} \log \frac{I}{50} + \frac{\alpha_2}{a_{50}} \log \frac{I}{25} - \frac{\alpha_3}{x} \log 2 \right]$$

Une limite supérieure de l'erreur peut s'écrire, en tenant compte de ce que

$$\begin{aligned} \left| \log \frac{I}{50} \right| &< \log 2 \\ \left| \log \frac{I}{25} \right| &< \log 2 \\ \frac{d I}{I} &< \frac{\log 2}{\log \frac{a_{25}}{a_{50}}} \left[\frac{\alpha_1}{a_{25}} + \frac{\alpha_2}{a_{50}} + \frac{\alpha_3}{x} \right] \end{aligned}$$

Chacune de ces erreurs étant prise en valeur absolue.

Au point de vue pratique, il est bien évident que le calcul de l'erreur maxima commise sur I exigerait de choisir pour α_1 , α_2 , α_3 la valeur maxima de l'erreur possible, soit 0.5 mm. dans nos expériences; mais étant donné qu'il est peu probable de commettre à la fois l'erreur maxima sur chacune des trois mesures d'une même série, il semble admissible d'utiliser la valeur moyenne de

l'erreur commise, à la place du maximum de cette erreur, et le calcul fournira l'erreur la plus probable sur $\frac{dI}{I}$. Dans l'une des mesures effectuées, et qui représente un cas moyen, nous obtenons par exemple

$$a_{25} = 187; \quad a_{70} = 146; \quad x = 166$$

$$\log \frac{a_{25}}{a_{70}} = 0,1075 \quad \text{d'où}$$

$$\frac{dI}{I} \approx 2,8 \left[\frac{I}{380} + \frac{I}{290} + \frac{I}{330} \right]$$

$$\frac{dI}{I} \approx 2,8 \times \frac{11}{1200} \approx \frac{2,5}{100}$$

Passons maintenant au calcul de l'erreur moyenne. Toutes les positions du spot sont également probables entre la position

_____ $\overset{M_0}{\cdot}$ _____ $\overset{M}{\cdot}$ _____ $\overset{P}{\cdot}$ _____ moyenne M_0 et une position extrême

dont l'abscisse $u_m = \overline{M_0 P}$ définit l'erreur maxima égale ici à 0,5 mm. Il en résulte que la probabilité pour que le spot tombe entre deux points d'abscisse u et $u + du$, l'origine choisie étant M_0 , est proportionnelle au segment ainsi défini de longueur du , donc de la forme Kdu . La valeur de K se détermine en écrivant que la probabilité pour que le spot tombe entre M et P est 1, autrement dit que $\overline{MP} = u_m$ mesure l'erreur maxima. Ce qui donne

$$K u_m = 1$$

L'erreur moyenne est définie par la relation:

$$u_p = \int_0^{u_m} u \times K du = \frac{K u_m^2}{2}$$

ce qui donne

$$u_p = \frac{u_m}{2}$$

en introduisant la valeur de K.

Nous obtenons ainsi une valeur probable de l'erreur relative, sur la mesure de l'intensité, égale à $\frac{1,25}{100}$.

Dans l'application que nous avons faite des mesures microphotométriques à l'obtention de densités optiques de solutions, nous avons à effectuer deux mesures d'intensité l'une donnant un nombre I_1 se rapportant au flux lumineux ayant traversé le solvant pur, et l'autre I_2 relatif au même flux ayant traversé la même épaisseur de solution: la densité optique D de la solution par rapport au solvant est alors définie par la loi de Beer:

$$I_2 = I_1 \cdot 10^{-D}$$

ou

$$D = \log I_1 - \log I_2$$

La différenciation de cette formule conduit à:

$$dD = \frac{dI_1}{MI_1} - \frac{dI_2}{MI_2}$$

ce qui donne dans l'exemple étudié une erreur probable de $\frac{0,5}{100}$;

l'erreur sur la mesure de I_1 est négligeable pour les valeurs des densités optiques de l'ordre de 0,5 en moyenne: nous sommes conduit à des erreurs relatives sur D de l'ordre de $\frac{0,5}{100 \times 0,5} = \frac{1}{100}$

Nous pouvons remarquer que D peut s'exprimer en fonction du coefficient d'extinction moléculaire ϵ par la formule:

$$D = \epsilon \cdot c \cdot l.$$

l désignant la longueur en cm. du milieu traversé et c la concentration en molécule gramme par litre. Donc

$$\frac{dD}{D} = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$$

si les erreurs relatives sur c et l sont négligeables par rapport à celle sur ε , ce qui était le cas dans toutes nos mesures.

Dans la représentation graphique de nos résultats, nous avons construit les courbes $y = \log_{10} \varepsilon = f(\lambda)$, de sorte que l'erreur probable dy sur la position d'un point a pour valeur:

$$dy = \frac{1}{M} \cdot \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \# \frac{1}{100 \times 2,3} \# \frac{1}{250}$$

ce qui conduit à un cercle d'erreur de 1 mm. à 2,5 mm. suivant les échelles employées.

Les résultats que nous avons obtenus en répétant plusieurs fois les mêmes mesures nous ont semblé meilleurs que la précision que donne le calcul. Il y a vraisemblablement lieu de distinguer dans l'appareil entre la fidélité et la précision. La méthode que nous employons est parfaitement fidèle, ce qui se comprend si l'on songe qu'elle est entièrement objective et que nous utilisons des plaques de γ faible, c'est-à-dire les moins soumises aux irrégularités de fabrication, de découpage et de développement.

Utilité du microphotomètre et avantages de la méthode.

Nous nous rendrons compte des particularités de la méthode précédente en comparant l'erreur commise par nous et que nous venons de définir avec l'erreur moyenne obtenue dans les méthodes les plus courantes qui utilisent des paires de spectres juxtaposés, l'égalité étant cherchée à l'œil.

Les physiciens anglais Twyman et Lothian (28) qui ont examiné la question ont conclu qu'il était possible, pour des densités que l'on a intérêt à réaliser assez fortes, d'apprécier à l'œil des variations de 0,06 pour la densité. Si l'on veut bien se sou-

venir que la densité d est liée au logarithme du flux lumineux incident par:

$$\log I = \frac{1}{\gamma} \cdot d$$

on voit que:

$$\Delta (\log I) = \frac{\Delta d}{\gamma}$$

et pour des plaques dont le facteur de contraste γ serait égal à 6 on aurait:

$$\Delta (\log I) = 0,01$$

ce qui conduit à une valeur

$$\frac{\Delta I}{I} = 0,01 \times M = \frac{2,3}{100}$$

(M = module de passage des logarithmes népériens aux logarithmes décimaux), ce qui donne une erreur relative double de celle que nous obtenons.

Mais nous ferons remarquer que l'évaluation à 0.06 des plus petites valeurs des densités appréciables n'a de chance d'être exacte que dans les cas les plus favorables: pour des bandes d'absorption larges, elle semble nettement optimiste: d'autre part, les plaques de $\gamma = 6$ sont susceptibles, beaucoup plus que les plaques courantes, de présenter sur leurs surfaces (10 sur 25 cm.) un manque d'homogénéité. Pour les plaques que nous avons employées, dont le gamma peut être voisin de 2, une évaluation de l'erreur commise dans la comparaison à l'œil nous a conduit à:

$$\Delta (\log I) = \frac{0,06}{2} = \frac{3}{100}$$

$$\text{id. } \frac{\Delta I}{I} = \frac{2,3 \times 3}{100} \approx \frac{7}{100},$$

erreur cinq fois plus grande que celle obtenue dans la méthode employée par nous.

Conditions accessoires.

Il ne suffit pas que la méthode de dépouillement, qui semble être le processus où les chances d'erreurs sont les plus grandes, nous conduise à un $\frac{dI}{I}$ petit; il faut encore s'assurer que les différents stades de l'opération n'introduisent pas d'erreurs gênantes. Or l'ensemble comprend: une plaque photographique comme récepteur, un spectrographe comme appareil dispersif, le système de réduction du flux lumineux, des cuves pour le milieu absorbant et finalement une balance pour déterminer les concentrations utilisées.

Les plaques photographiques.

Nous avons choisi des plaques courantes fabriquées depuis longtemps par la maison Lumière et que des expériences antérieures nous avaient montré être de production régulière. Ces plaques de gamma voisin de deux, dans les conditions d'emploi, ont été développées en prenant soin d'agiter constamment et, nous soulignerons ce fait, n'ont été utilisées à la détermination des densités que dans leurs portions centrales. On sait, en effet, que les propriétés des émulsions sur les bords et au centre peuvent varier de notable façon.

Le spectrographe.

Le spectrographe nous donne un certain nombre de spectres, que nous étudions, et pour lesquels il est fondamental que les faisceaux qui les intéressent ne subissent pas d'affaiblissement par une diaphragmation accidentelle. Ne doivent être intéressées que les parties centrales du prisme et des objectifs. Nous nous sommes assurés de ce fait en promenant le long du trajet une plaque fluorescente sensible à l'action des rayons ultra-violets. Nous mettons en garde contre l'emploi pour la vérification de cette condition d'une simple feuille de papier blanc: le trajet suivi par les rayons ultra-violets peut être différent du trajet des rayons visibles, étant donnée la variation d'indice du quartz. Naturellement on tiendra compte dans ce réglage du désir d'utiliser autant que possible les qualités de luminosité de l'appareil.

Le système de réduction.

Le système de réduction que nous avons utilisé nous semble présenter un certain nombre d'avantages. D'abord on sait aujourd'hui réaliser avec une très grande précision des fentes, et surtout des fentes fixes. Ensuite, les dispositifs de réduction utilisant des parties mobiles ou ajustables (système polarimétrique, système à diaphragmes variables) sont difficilement placés avec une très grande exactitude à l'endroit désiré, surtout lorsque l'on atteint des régions où les divisions du cadran mobile sont assez resserrées. Enfin l'un comme l'autre de ces systèmes nécessite une manipulation pour la production de chaque paire de spectres. Avec le dispositif employé, comme d'ailleurs avec la cuve à échelons de Hilger, une seule manipulation suffit pour obtenir le spectre d'absorption complet d'un corps. D'ailleurs l'invariabilité des fentes assure la valeur des résultats obtenus.

Les cuves.

Comme nous pouvons être amené à mesurer des densités supérieures à 1, il faut, puisque dans ce cas l'erreur relative sur la densité optique du milieu est de l'ordre de 0.005, que les cuves aient une longueur connue avec une meilleure approximation, c'est-à-dire par exemple à $1/500^{\circ}$ près, ce qui implique pour les cuves de 20, 5 et 1 mm. que nous avons utilisées la connaissance de leur longueur exacte à 2, 10 et 40 μ près. Le constructeur les a étalonnées avec cette précision, et nous avons opéré dans une chambre en sous-sol à température constante à 2° près. Les cuves doivent d'ailleurs être ajustées sur les faisceaux de façon à ce que les pertes par réflexion restent inférieures à $1/500^{\circ}$ près, si les faces sont perpendiculaires au rayon moyen à 2° près; ceci s'obtient d'une façon relativement aisée et la fixation des cuves par des tenons assure la constance de ce réglage.

La balance.

Il faut que l'erreur relative $\frac{dc}{c}$ soit aussi de l'ordre de $1/500^{\circ}$. Les balances modernes de laboratoire permettent d'obtenir ce ré-

sultat; il suffit de peser 250 mg. à 0,5 mg. près, ce qui n'offre aucune difficulté.

Enfin les courbes que nous avons tracées ont en ordonnées les logarithmes de ϵ et en abscisses les longueurs d'onde; il faut que les longueurs d'onde sur le cliché soient déterminées avec la même précision que les logarithmes de ϵ , ceci implique la nécessité de corriger l'échelle de longueurs d'onde que l'on imprime sur la plaque car les longueurs d'onde doivent être connues à 4 U. A. près, par exemple dans la région des longueurs d'onde voisines de 3000. Le spot explorateur du microphotomètre le permet à cause de sa finesse; nous avons utilisé une largeur inférieure (100 μ) à la largeur de la fente la plus étroite utilisée pratiquement; et on le place chaque fois dans une zone homogène du spectre à cause de l'effet Eberhardt.

Dans la comparaison des specres de plusieurs corps le dispositif employé permet de ne pas commettre d'erreur sur la longueur d'onde: en effet, en juxtaposant les spectres de trois ou quatre corps dans la zone centrale de la plaque, on utilise nécessairement les mêmes longueurs d'onde pour les 4 spectres quand la plaque est bien mise en place.



CHAPITRE IV

APPLICATIONS

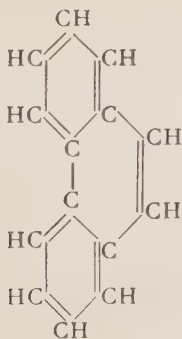
1) Alcaloïdes du groupe du phénanthrène

Nous avons étudié les alcaloïdes du groupe du phénanthrène. Certains ont déjà été étudiés par P. Steiner (18), ce travail datant de 1924; il nous est apparu que nous pouvions préciser les résultats signalés antérieurement; nous avons ajouté à ce groupe les spectres d'absorption d'un certain nombre d'alcaloïdes du même groupe.

Phénanthrène.

Le produit que nous avons à notre disposition nous a été fourni par la maison Rhône-Poulenc. Très pur, fondant à 99°. Pour chacun des produits commerciaux que nous avons à notre disposition, nous avons déterminé plusieurs constantes physiques.

Le phénanthrène répond à la formule suivante:



Nous avons fait son spectre d'absorption en solution alcoolique. Comme il présente de très nombreuses bandes d'inégale intensité, allant jusque plus de 3900 U. A., nous avons été obli-

gé de fragmenter son dépouillement et d'utiliser plusieurs plaques correspondant à des concentrations N/10.000 avec la cuve de 1 mm. de 2280 à 2160 U. A., puis N/20.000 avec la cuve de 5 mm. de 2620 à 2970 U. A., ensuite N/1.000 avec les cuves de 5 et de 20 mm. jusque 3900 U. A. Nous avons vérifié que pour chaque plaque nous restions dans la partie droite de la caractéristique des plaques. Le raccordement des diverses parties de la courbe se fait d'excellente façon, ce qui montre que cette solution suit la loi de Beer dans l'intervalle utilisé.

Nous avons obtenu une courbe qui présente les maxima suivants (figure 5) :

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
—	—
2414 — Point d'inflexion	4,36
2464 — Point d'inflexion	4,52
2515 — Bande étroite	4,63
2625 — Bande étroite	4,05
2746 — Bande étroite	3,9
2807 — Bande étroite	3,63
2868 — Point d'inflexion	3,16
2908 — Point d'inflexion	3,26
2929 — Bande étroite très profonde ...	4,04
2990 — Bande étroite profonde	3,19
3151 — Bande étroite peu profonde	2,63
3234 — Bande étroite peu profonde	2,70
3304 — Bande étroite peu profonde	2,69
3385 — Bande étroite peu profonde	2,70
3467 — Bande étroite peu profonde	2,64
3508 — Bande très étroite	2,50
3570 — Bande étroite peu profonde	2,55
3646 — Point d'inflexion	2,33
3770 — Bande étroite profonde	2,53

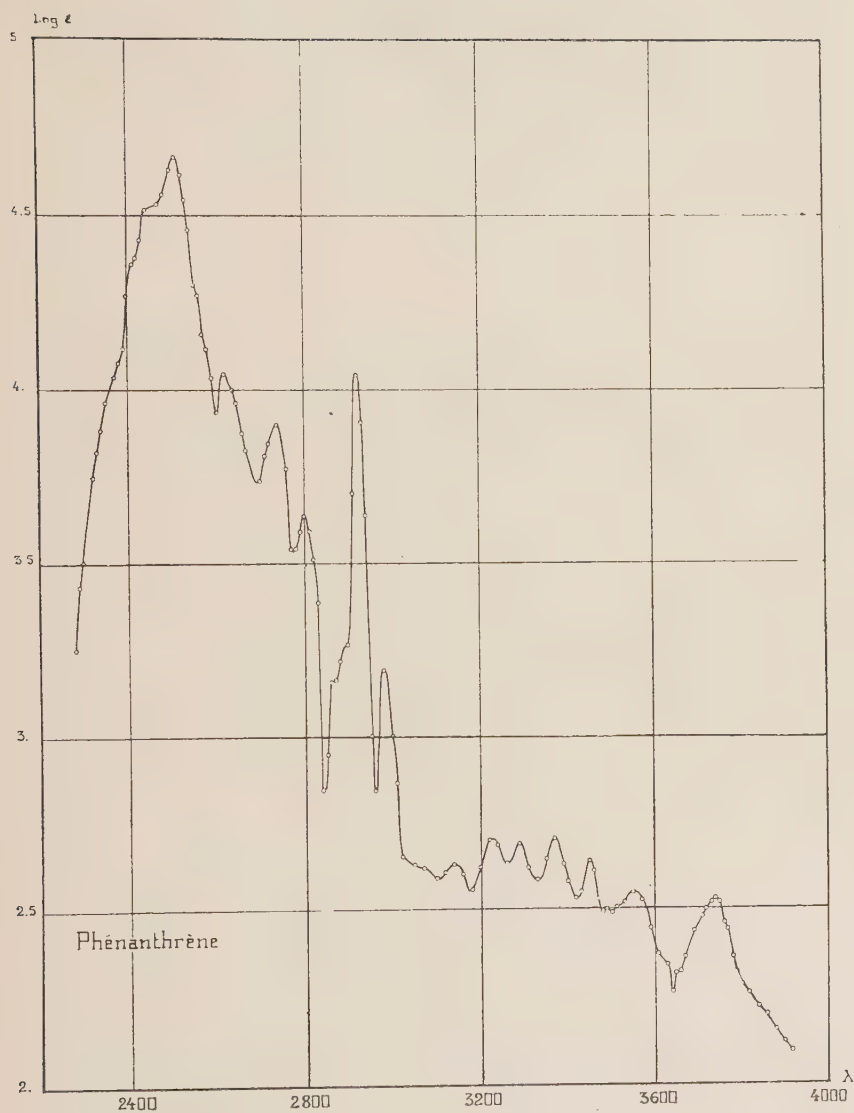


FIG. 5

Nos résultats diffèrent de ceux de Steiner ; nous croyons avoir précisé les longueurs d'onde et les valeurs des $\log. \epsilon$ des points intéressants de la courbe. Nous signalerons les inflexions sur la courbe à 2464, 2868 et 2903 U. A., correspondant à des bandes non résolues. En effet, les points d'inflexion résultent de la superposition de deux bandes, le pouvoir de résolution de l'appareil ou de la méthode envisagée ne permettant pas leur séparation absolue.

Dilaudide.

Nous avons ensuite étudié la morphine. Pour les résultats et la courbe nous renvoyons à la page 87, fig. 18, où nous donnons le spectre ultra-violet de la morphine et de la génomorphine.

Puis nous avons déterminé le spectre du dilaudide ou dihydromorphinone. Il est obtenu par réduction de la morphine qui donne la dihydromorphine que l'on oxyde ensuite.

Le chlohydrate nous a été gracieusement envoyé par les Laboratoires Cruet. Insoluble dans l'alcool, nous avons fait une solution aqueuse. Son spectre a été obtenu avec des concentrations N/1.000 et N/10.000 et les cuves de 1 et 20 mm.

Nous avons obtenu la figure n° 6 avec les maxima suivants:

Longueurs d'onde	Valeurs des $\log. \epsilon$
—	—
2465 — Point d'inflexion.	3,24
2797 — Maximum d'une bande très large	3,22
2858 — Bande étroite	3,21

Le spectre ainsi obtenu est très voisin de celui de la morphine (fig. 18), toutefois comme nous avons été obligé d'étudier le dilaudide en solution aqueuse par suite de son insolubilité dans l'alcool, la bande de 2797 semble élargie. Le dilaudide présente une fonction CO. Or les solutions alcooliques des cétones donnent une bande vers 2.800 qui coïncide avec celle provenant de la constitution de la morphine.

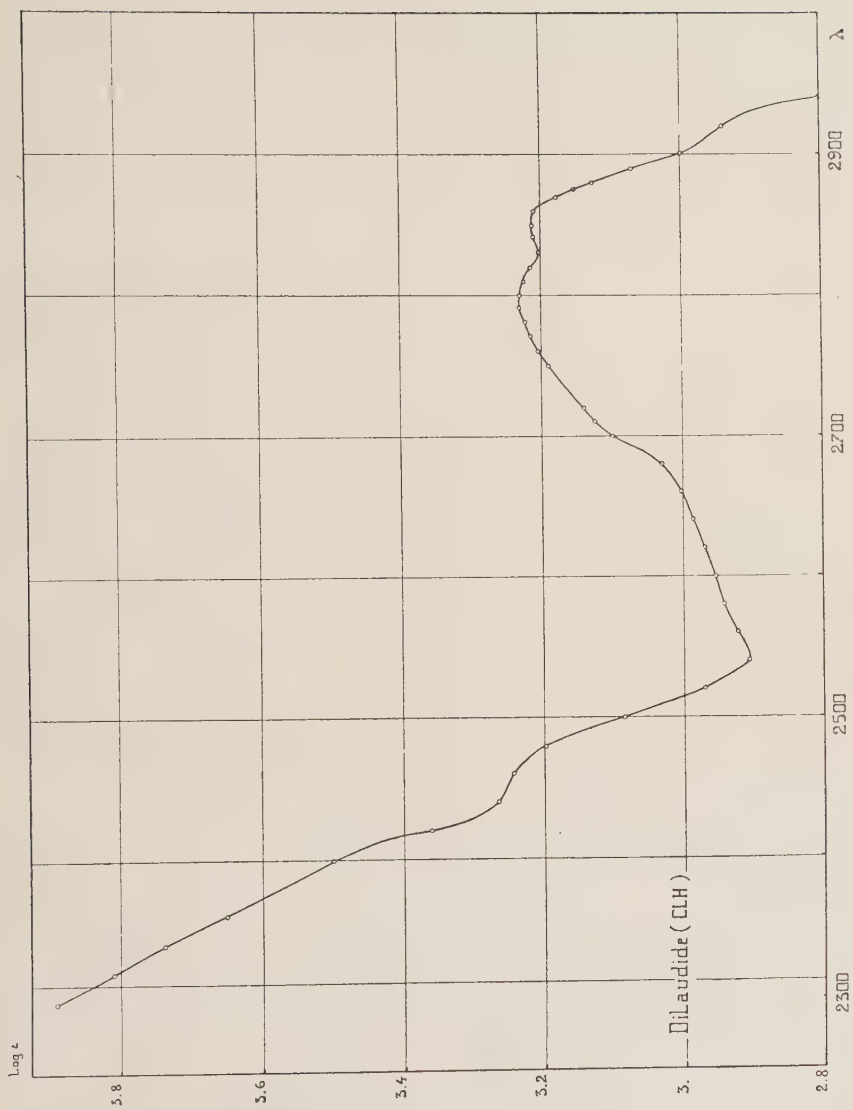
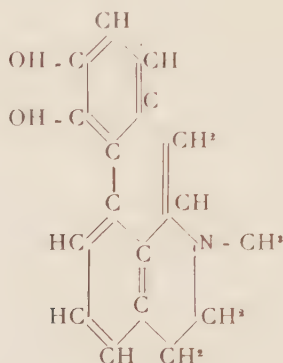


FIG. 6

Apomorphine.

C'est un produit de déshydratation de la morphine. Sa formule d'après Knorr est la suivante :



Tous les alcaloïdes du groupe du phénanthrène nous ont été fournis par les Laboratoires Boyer que nous tenons à remercier de leur complaisance.

Nous avons étudié le spectre d'absorption du chlorhydrate d'apomorphine en solution alcoolique N/10.000, avec la cuve de 5 mm. Nous avons préparé la solution extemporanément car elle se colore assez rapidement au contact de l'air.

Nous avons obtenu la figure n° 7 présentant les maxima suivants:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
—	—
2655 — Bande étroite peu profonde	4,12
2731 — Maximum d'une bande très large	4,19
2929 — Point d'inflexion	3,75

Nous n'avons pas retrouvé les trois bandes signalées par Steiner entre 2950 et 3250 U. A. Nous avons vainement fouillé cette zone au microphotomètre. Pour assurer nos résultats, nous avons refait, après plusieurs semaines, un nouveau spectre. Nous n'avons pas retrouvé ces bandes.

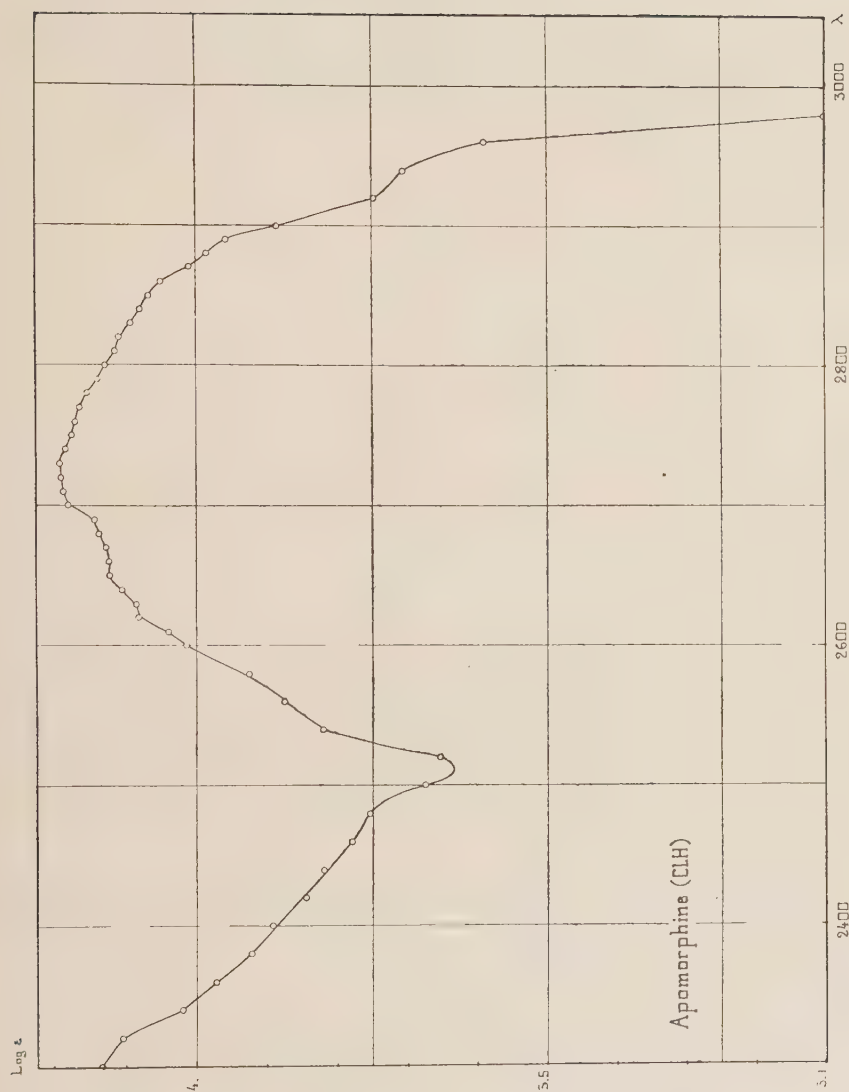
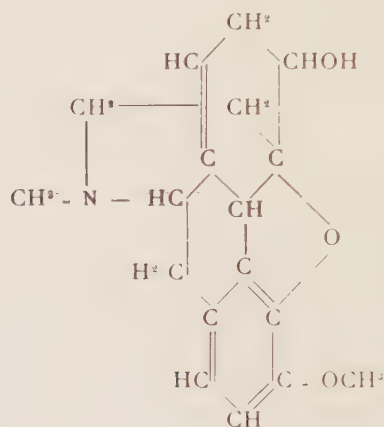


FIG. 7

Codéine

La codéine ou méthylmorphine se prépare synthétiquement soit par traitement du sel de Gregory (mélange de chlorhydrates de morphine et de codéine), soit par méthylation de la morphine. La codéine répond à la formule suivante:



Nous avons pris son point de fusion 155-156°; elle s'altère d'ailleurs en fondant. Nous avons fait son spectre en solution alcoolique N/1.000 et N/10.000 avec les cuves de 20 et 1 mm. Nous avons obtenu la figure n° 8 présentant les particularités suivantes:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ε
2322 — Point d'inflexion	3,82
2401 — Bande très étroite peu profonde	3,79
2605 — Point d'inflexion	2,58
2705 — Point d'inflexion	2,75
2776 — Bande très étroite.	3,01
2817 — Point d'inflexion	3,14
2858 — Bande assez large	3,19

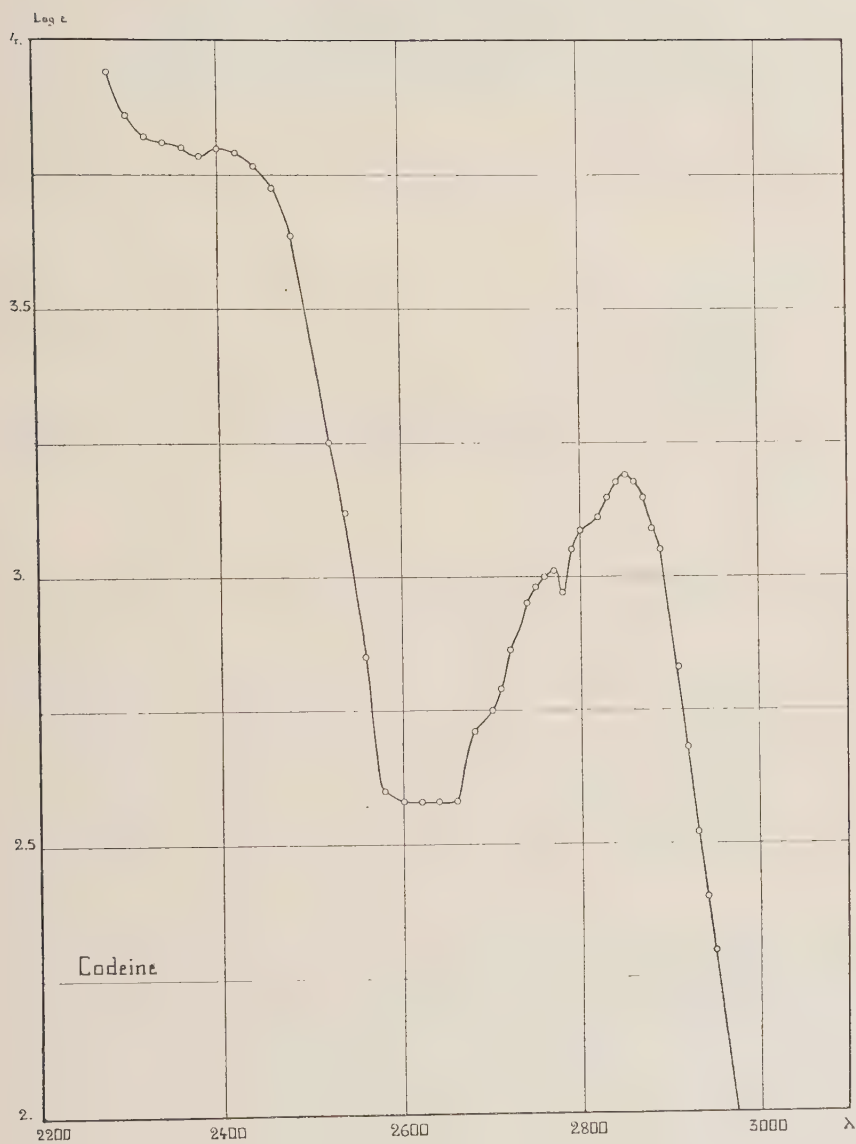


FIG. 8

En comparant ce spectre à celui de la morphine on peut remarquer le rétrécissement de la large bande de 2850 U. A.; les accidents principaux des deux courbes se rencontrent aux mêmes longueurs d'onde; les valeurs de $\log. \epsilon$ restent sensiblement les mêmes.

Dicaudide

Nous avons étudié par analogie le dicaudide (dicodide) ou dihydrocodéinone obtenu par hydrogénation de la forme énolique de la codéinone.

Nous n'avons eu à notre disposition que le sel couramment employé en thérapeutique: le bitartrate. Nous l'avons étudié en solution aqueuse N/1.000 et N/10.000 avec la cuve de 5 mm.

On obtient la figure n° 9.

Longueurs d'onde	Valeurs des $\log. \epsilon$
—	—
2302 — Point d'inflexion	3,87
2505 — Point d'inflexion	2,90
2565 — Point d'inflexion	2,64
2676 — Point d'inflexion	2,81
2802 — Bande assez large	3,01

L'allure est sensiblement la même que celle de la codéine avec un léger déplacement de tout le spectre vers les faibles longueurs d'onde. Les valeurs de $\log. \epsilon$ sont plus faibles que les valeurs correspondantes de la codéine: par exemple pour le dicaudide la bande de 2802 U. A. a pour valeur de $\log. \epsilon$ 3,01, alors que pour la codéine la bande de 2858 a pour valeur de $\log. \epsilon$ 3,19.

A signaler dans l'un et l'autre de ces deux derniers corps l'existence d'un palier pour une valeur du $\log. \epsilon$ de 2,64 entre 2565 et 2625 U. A. pour le dicaudide, et de 2,58 entre 2605 et 2665 U. A. pour la codéine.

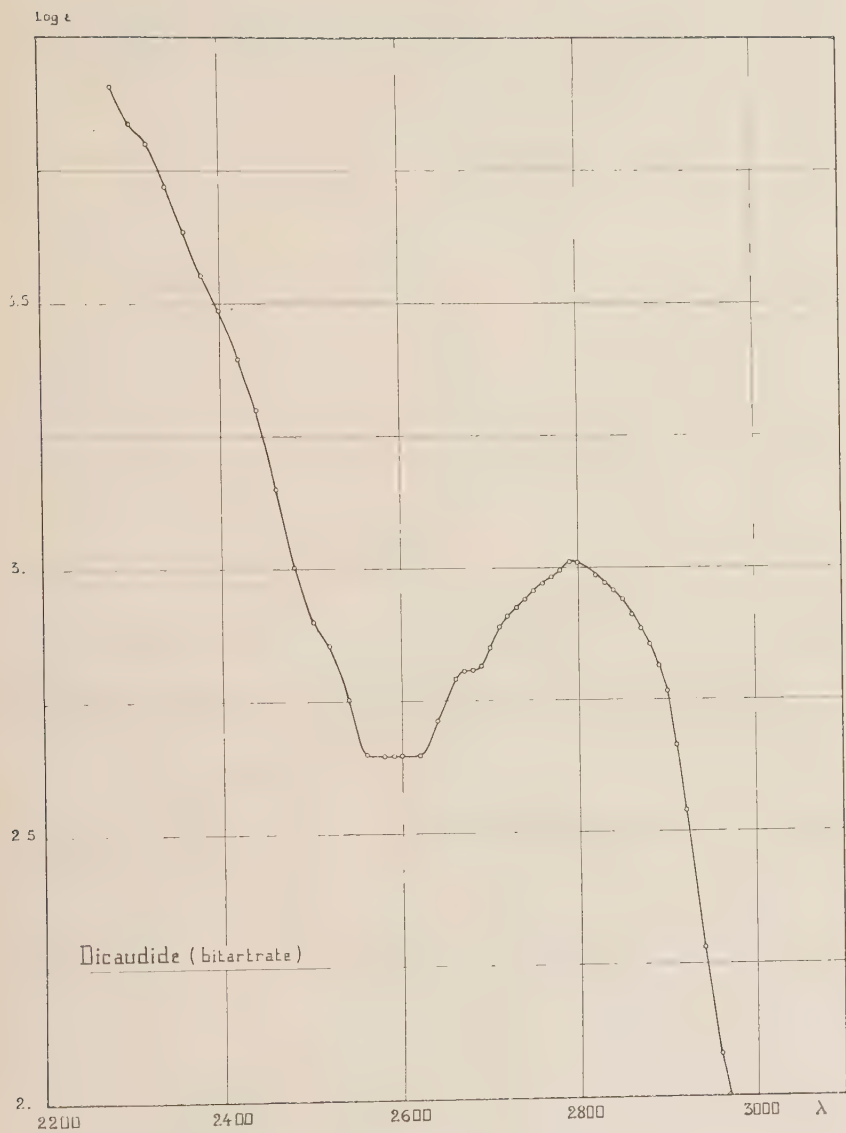
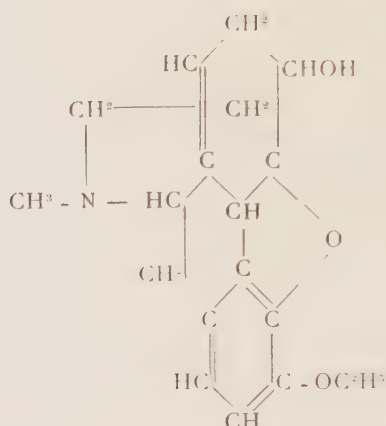


FIG. 9

Ethylmorphine.

L'éthylmorphine résulte de l'éthérisation de la fonction phénol de la morphine au moyen du radical éthyle. Sa formule est la suivante:



Nous avons fait le spectre d'absorption ultra-violet du chlorhydrate (P. F. = 124°) en solution alcoolique N/1.000 et N/10.000 avec les cuves de 1 et 20 mm.

Nous avons obtenu la figure n° 10 avec les maxima suivants:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
—	—
2424 — Bande étroite	3,69
2605 — Point d'inflexion	2,31
2715 — Point d'inflexion	2,94
2827 — Bande étroite	3,246
2858 — Maximum d'une bande large ...	3,24

On obtient donc un spectre qui permet de différencier d'une façon très nette l'éthylmorphine de la morphine. On retrouve la bande de 2858 U. A., mais dans la région de 2420 U. A. le point d'inflexion de la morphine est remplacé par une bande que le microphotomètre met parfaitement en évidence. Le palier

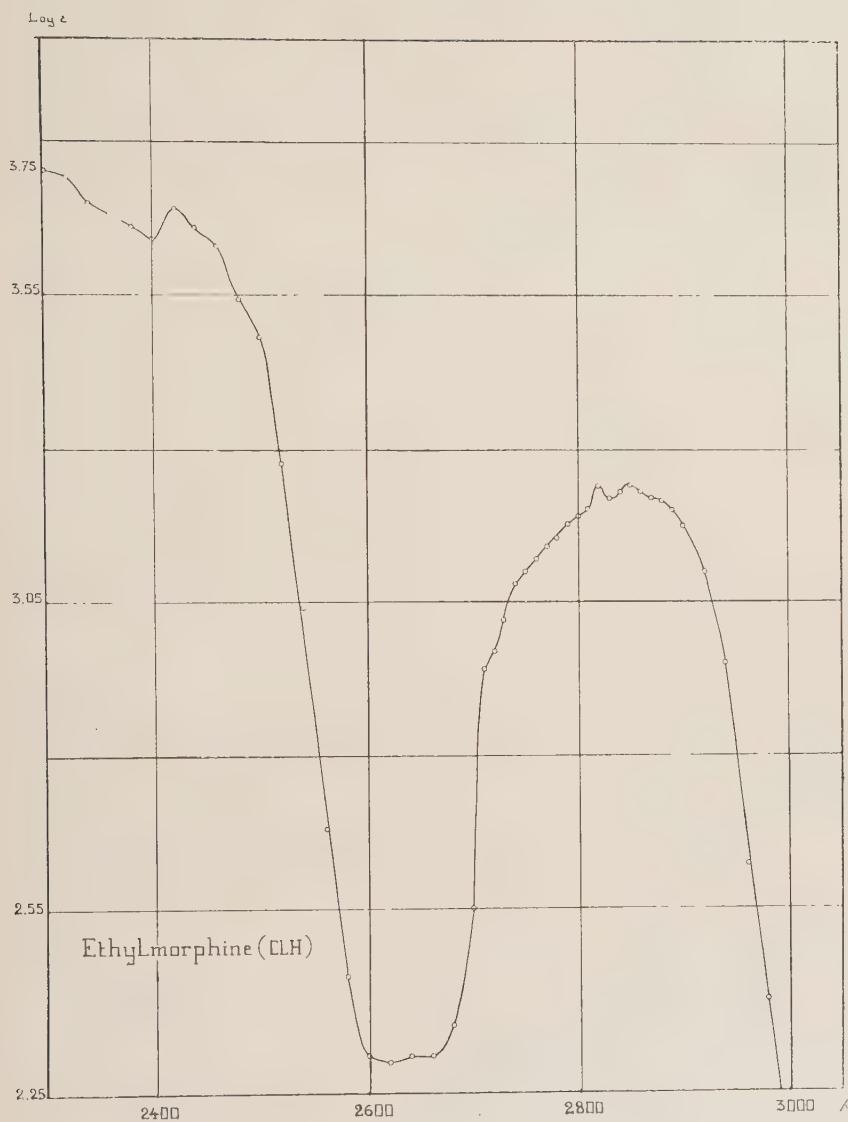


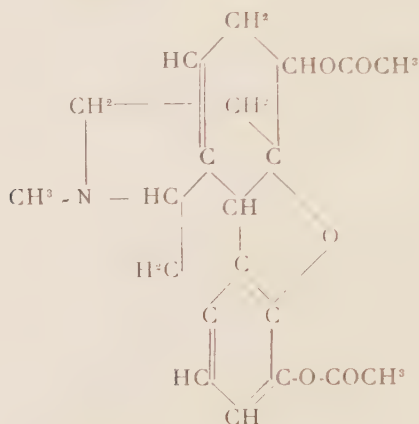
FIG. 10

trouvé précédemment vers 2600 U. A. subsiste mais moins net que dans la codéine et le dicaudide.

Diacétylmorphine.

Elle résulte soit de l'action de l'anhydride acétique en excès sur la morphine à une température voisine de 58°, soit de l'action du chlorure d'acétyle à froid.

Sa formule est la suivante:



Son chlorhydrate (P. F. = 231-232°) a été étudié en solution alcoolique N/1.000 et N/10.000 avec les cuves de 1 et 20 mm. On obtient la figure n° 11:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
2302 — Point d'inflexion	3,73
2363 — Point d'inflexion	3,64
2505 — Point d'inflexion	2,97
2605 — Point d'inflexion	3,06
2756 — Point d'inflexion	3,34
2807 — Maximum d'une bande très large	3,41
2828 — Point d'inflexion	3,34
2889 — Point d'inflexion	3,01
2950 — Point d'inflexion	2,77

La bande de 2850 U. A. de la morphine est considérablement élargie, ce qu'on peut attribuer à la présence de deux radicaux

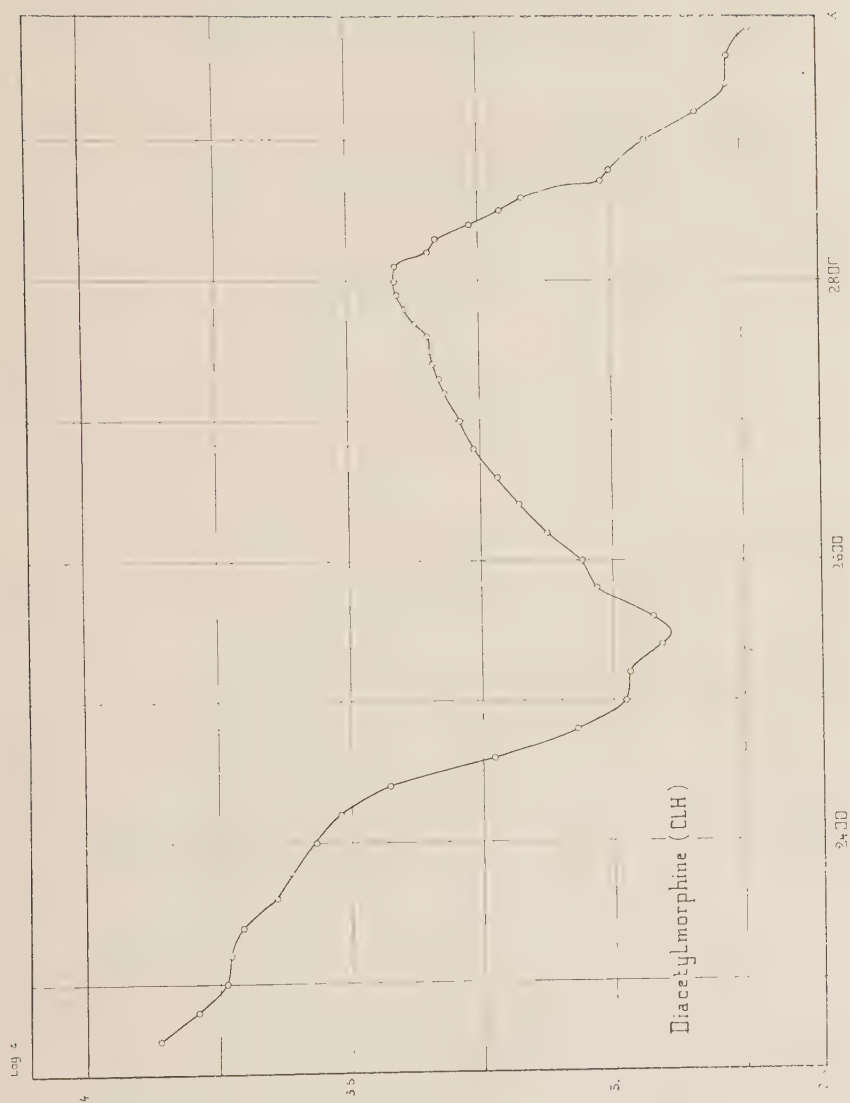


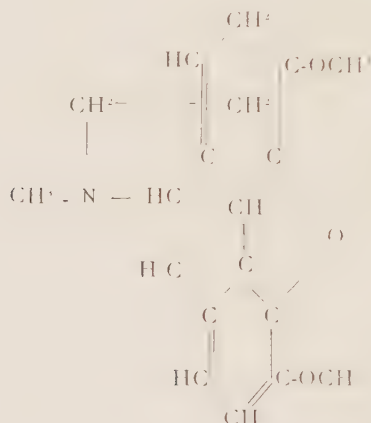
FIG. 11

acétyle, avec un déplacement du spectre vers les faibles longueurs d'onde (maximum de la bande à 2807 U. A.). Cette bande a une allure nettement dissymétrique. Le palier vers 2600 U. A. a disparu.

Thébaïne.

Nous avons étudié la thébaïne, dernier alcaloïde du groupe du phénanthrène.

Sa formule semble devoir être la suivante (d'après Knorr) :



Son chlorhydrate (P. F. = 184-186°) a été étudié en solution alcoolique N/1.000 et N/10.000 avec la cuve de 1 mm.

On obtient la figure n° 12 présentant les particularités suivantes:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
2343 — Bande étroite	4,30
2404 — Bande étroite	4,27
2465 — Point d'inflexion	3,80
2555 — Point d'inflexion	3,72
2705 — Point d'inflexion	3,81
2828 — Bande étroite	3,94
2878 — Bande étroite	3,95
3051 — Point d'inflexion	3,67
3101 — Point d'inflexion	3,18

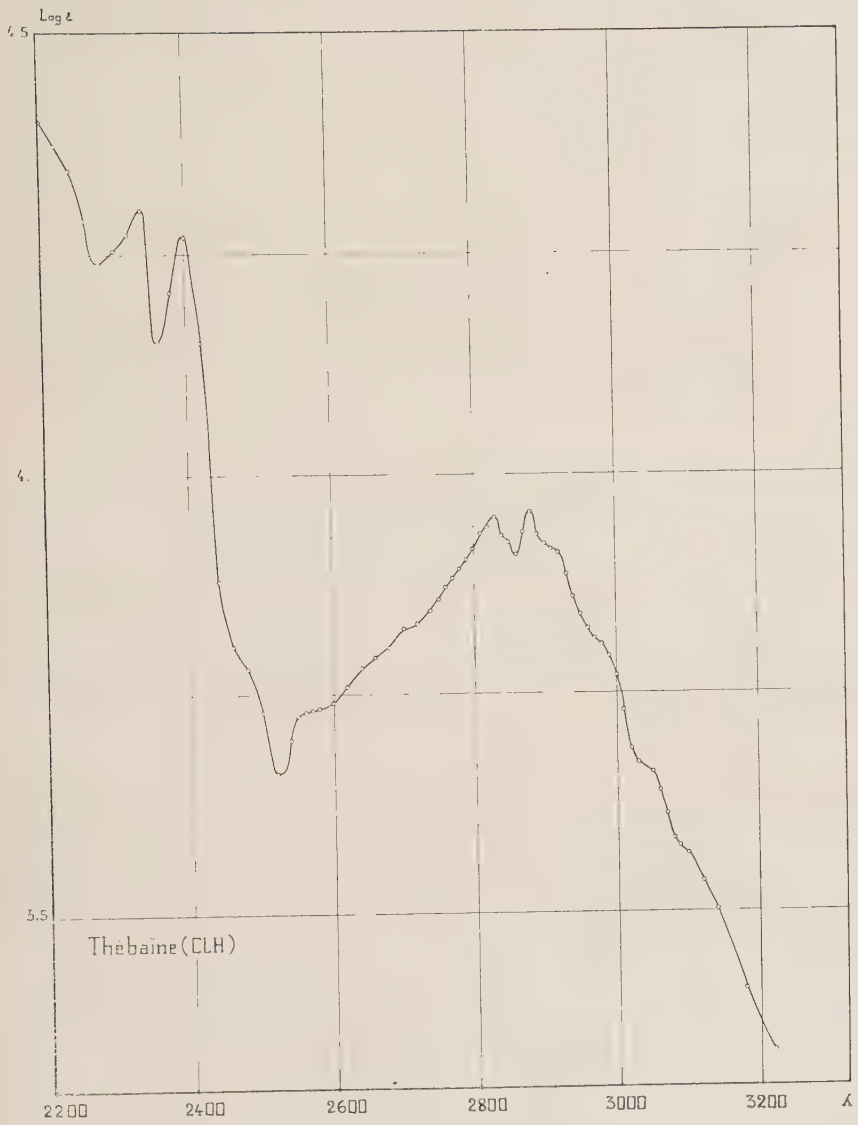


FIG. 12

Nos résultats diffèrent nettement de ceux obtenus par Steiner. Il ne signale pas les bandes à 2343, 2404 et ne mentionne qu'une seule bande à 2820 U. A.. Les deux dernières bandes que nous obtenons ne paraissent pas simples. Il est vraisemblable qu'avec un spectrographe plus dispersif il sera possible de résoudre ces deux bandes. Le spectre présente d'ailleurs une allure particulière mais nous avons tenu à utiliser des produits commerciaux et il est très possible que la présence de traces d'impuretés suffise à amener une perturbation dans la forme du spectre.

Si l'on compare les spectres des alcaloïdes dérivant du phénanthrène à celui de la morphine on remarque que l'allure est semblable, avec une grande bande vers les longueurs d'onde 2800-2850 U. A. se déplaçant et s'amincissant suivant les radicaux surajoutés.

2) Comparaison des alcaloïdes et des géalcaloïdes correspondants

Nous avons étudié les spectres d'absorption ultra-violet des géalcaloïdes les plus courants et des alcaloïdes correspondants. Nous nous sommes demandé, en effet, s'il pouvait y avoir une modification systématique du spectre d'absorption par suite du passage de l'alcaloïde au géalcaloïde.

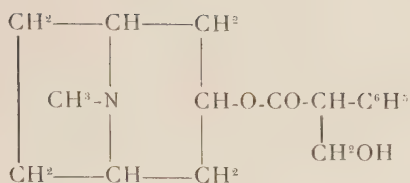
Les géalcaloïdes dérivent des alcaloïdes par suite du blocage de la fonction amine tertiaire par un atome d'oxygène: ils gardent les mêmes propriétés pharmacologiques mais ont une toxicité beaucoup plus faible que les alcaloïdes.



Il y a ainsi formation d'une fonction aminoxyde, et les géalcaloïdes sont des amino-oxydes d'alcaloïdes.

Dans toutes nos figures la courbe relative au géalcaloïde est tracée en pointillé.

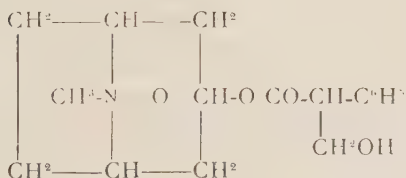
Atropine.



Nous l'avons étudiée sous forme de sulfate, gracieusement mis à notre disposition par les Laboratoires Houdé que nous remercions ici de leur complaisance. Nous avons déterminé ses constantes physiques P. F. = 184°. Ce sel était très pur et en très jolis cristaux. Nous l'avons étudié en solution alcoolique N/100 avec la cuve de 5 mm. Nous avons obtenu la figure n° 13 avec les maxima suivants:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
—	—
2465 — Bande peu profonde	2,25
2520 — Bande assez profonde	2,30
2535 — Point d'inflexion	2,27
2580 — Bande très profonde	2,35
2639 — Bande très profonde	2,29
2675 — Point d'inflexion	2,13

Génatropine.



Tous nos gènalcaloïdes nous ont été fournis directement et gracieusement par MM. Polonowski (29) et Nitzberg et les Laboratoires Amido à qui nous adressons nos remerciements les

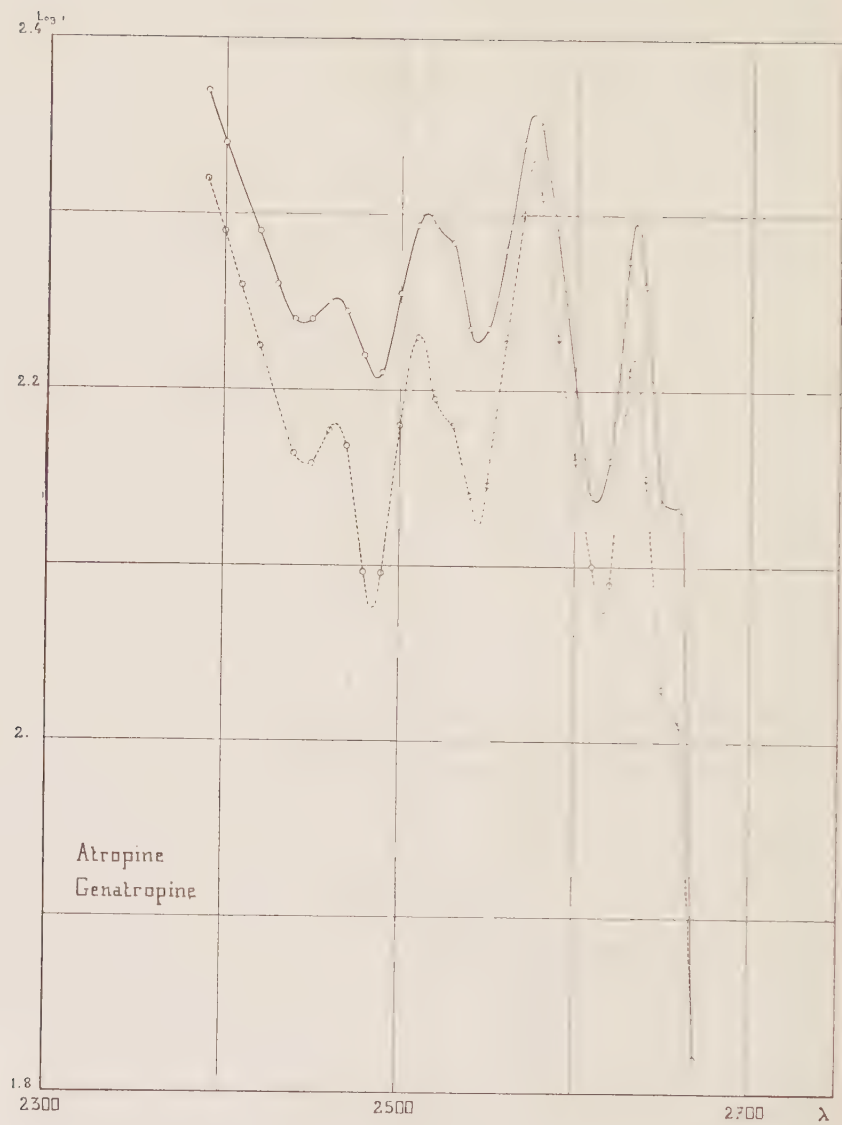


FIG. 13

plus sincères pour l'aide efficace qu'ils ont bien voulu nous apporter. Nous avons pu apprécier l'extrême pureté de leurs gènalcaloïdes.

Nous avons étudié la gènatropine sous forme de sulfate en solution alcoolique N/100 avec la cuve de 5 mm.

On obtient la figure n° 13 présentant les particularités suivantes:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
—	—
2465 — Bande peu profonde	2,16
2520 — Bande étroite	2,23
2535 — Point d'inflexion	2,18
2580 — Bande très profonde	2,31
2639 — Bande très profonde.	2,21
2675 — Point d'inflexion	2,01

L'atropine et la gènatropine ont été photographiées sur la même plaque, de façon à éliminer l'erreur que l'on pourrait commettre en mesurant les longueurs d'onde. Il nous semble d'ailleurs que ce soit la seule méthode permise lorsque l'on veut comparer avec exactitude les spectres de différents corps.

La courbe de la gènatropine est remarquablement parallèle à celle de l'atropine. Les singularités de chaque courbe se retrouvent aux mêmes longueurs d'onde; l'absorption de la gènatropine étant constamment inférieure à celle de l'atropine.

Hyoscyamine.

C'est l'isomère de l'atropine, répondant à la formule : $C^{17}H^{23}NO^3$. Elle nous a été fournie par les laboratoires Houdé. Très pure, elle fondait à 108°; nous avons fait son spectre d'absorption en solution alcoolique N/100 avec la cuve de 5

mm. Nous avons obtenu la figure n° 14. Les maxima des bandes se trouvent aux positions suivantes:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
—	—
2424 — Point d'inflexion	2,14
2444 — Point d'inflexion	2,107
2465 — Bande large peu profonde	2,10
2525 — Bande assez profonde	2,17
2580 — Bande très profonde	2,28
2640 — Bande très profonde	2,17

Génhyoscyamine.

Sur la même plaque nous avons fait le spectrogramme de la génhyoscyamine en solution alcoolique N/100 avec la cuve de 5 mm. Son spectre d'absorption est représenté par la figure n° 14 avec les maxima suivants:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
—	—
2424 — Point d'inflexion	2,11
2444 — Point d'inflexion	2,06
2475 — Bande peu profonde	2,05
2525 — Bande assez profonde	2,103
2580 — Bande très profonde	2,22
2640 — Bande très profonde	2,133

Les courbes ont une allure parallèle et leurs singularités se correspondent à l'exception du maximum de la bande 2460 U. A. qui est décalée vers les faibles longueurs d'onde dans le gènalcaloïde. L'absorption du gènalcaloïde étant en chaque point inférieure à celle de l'alcaloïde correspondant.

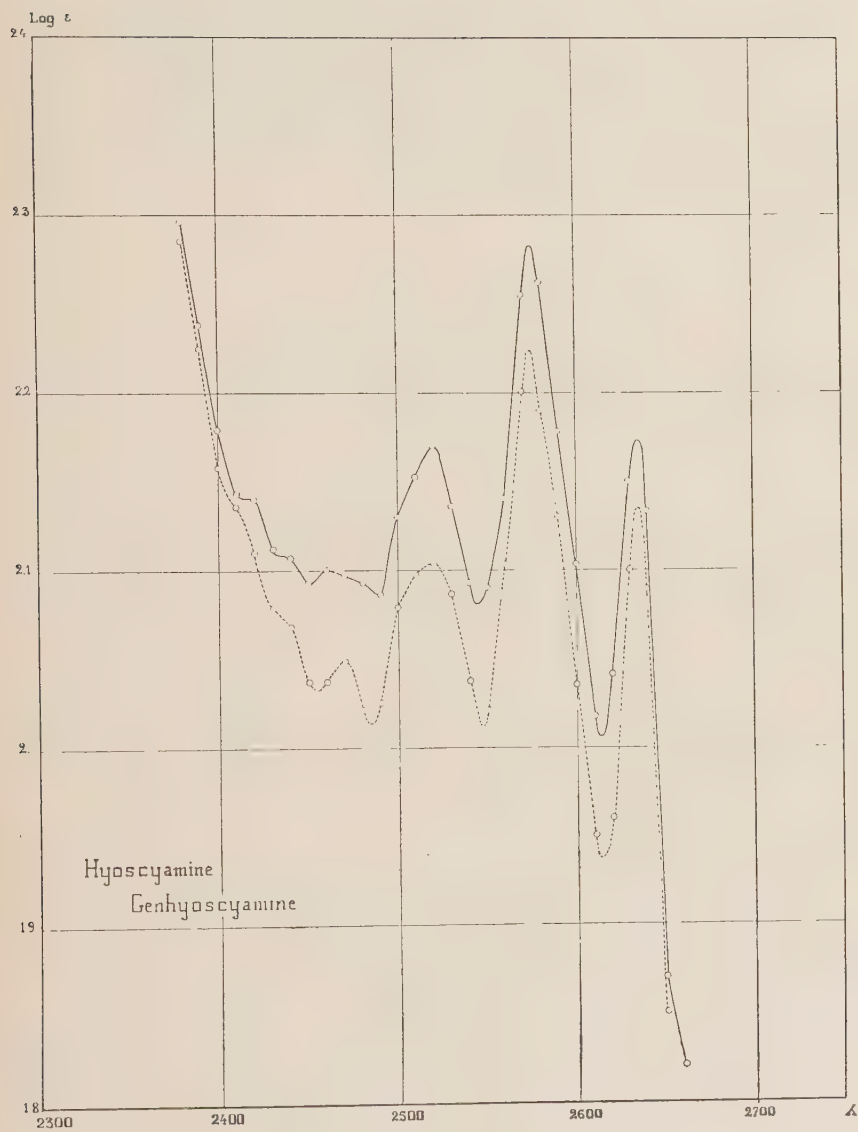
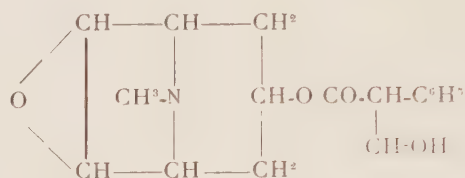


FIG. 14

Scopolamine.

La scopolamine ou hyoscine est un alcaloïde qui s'extrait des eaux-mères de la préparation de l'hyoscyamine, à partir des Solanacées les plus diverses (*Hyoscyamus*, *Datura*, *Duboisia*). Elle répond à la formule suivante: $C^{17} H^{21} NO^1$, deux formules de constitution ont été données dont la plus vraisemblable paraît être celle que nous indiquons:



Nous l'avons étudiée sous forme de bromhydrate, fourni par les laboratoires Houdé. Son point de fusion est de 189° . Le spectre, obtenu avec une solution aqueuse N/500 et la cuve de 20 mm., donne les maxima suivants (fig. n° 15):

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
—	—
2414 — Point d'inflexion	2,24
2455 — Bande large peu profonde	2,195
2510 — Bande large assez profonde	2,23
2573 — Bande très profonde	2,32
2641 — Bande assez profonde	2,22
2665 — Point d'inflexion	1,96

Génoscopolamine.

Sur la même plaque nous avons photographié le spectre du bromhydrate de génoscopolamine en solution aqueuse N/500

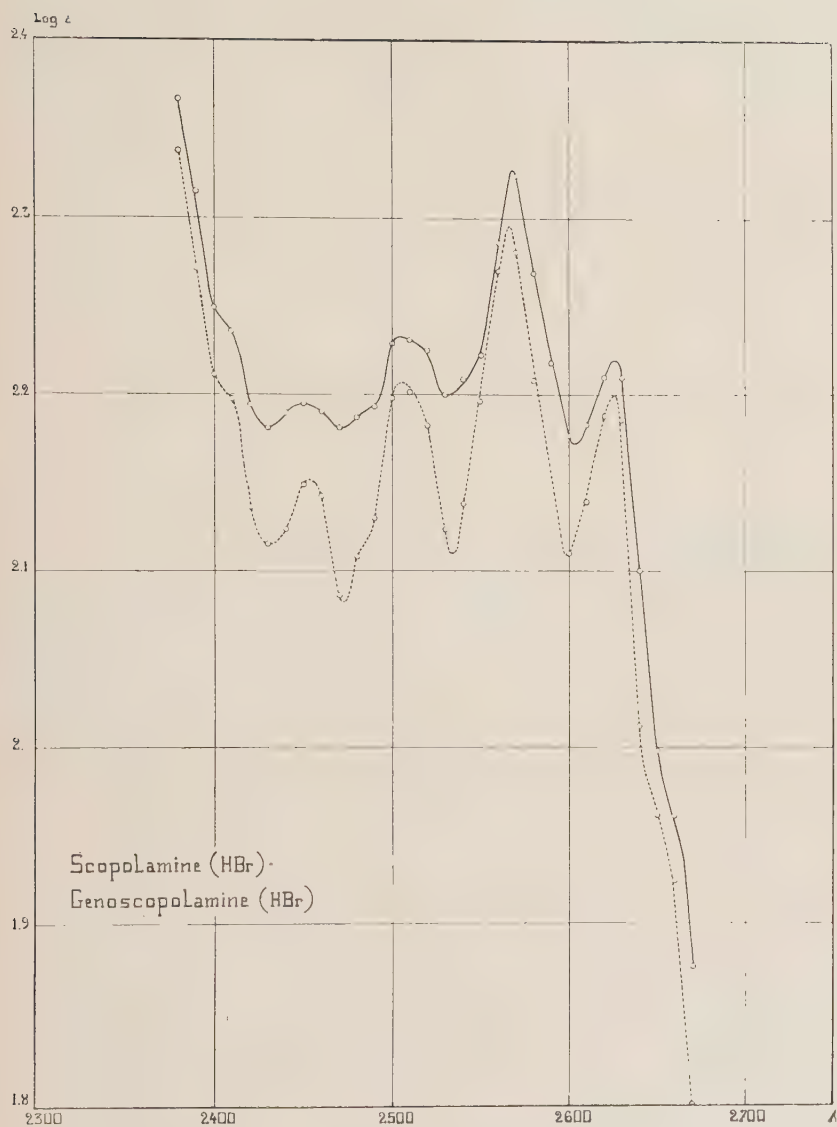


FIG. 15

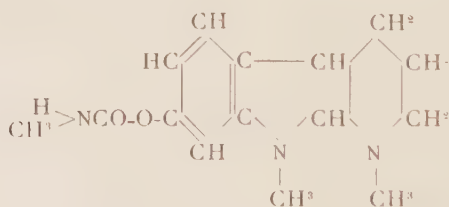
avec la cuve de 20 mm. Nous avons obtenu la figure n° 15 présentant les particularités suivantes:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
2414 — Point d'inflexion	2.198
2455 — Bande large peu profonde	2.15
2510 — Bande large assez profonde	2.21
2573 — Bande très profonde.	2.29
2641 — Bande assez profonde	2.20
2665 — Point d'inflexion	1.92

Ici encore nous obtenons donc les mêmes bandes que dans l'alcaloïde avec une absorption moins marquée.

Esérine.

L'ésérine ou physostigmine est un alcaloïde extrait de la fève de Calabar. Elle répond à la formule développée suivante (d'après MM. Max et Michel Polonowski (29)).



Nous avons fait le spectre du salicylate d'ésérine. Ce salicylate, fourni par les Laboratoires Boyer, fond à 181°: nous l'avons étudié en solution alcoolique N/10.000 avec la cuve de 5 mm.

On obtient la figure n° 16 qui présente les maxima suivants:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
2200 — Bande très étroite.	3,98
2221 — Bande très étroite.	4,08
2251 — Bande très étroite.	3,95
2444 — Maximum d'une bande très large	4,12
2565 — Point d'inflexion	4
2605 — Point d'inflexion	3,86
2989 — Maximum d'une bande très large	3,72
3050 — Point d'inflexion	3,52

Génésérine.

La génésérine isolée par MM. Polonowski (30) se prépare également à partir de la fève de Calabar.

Nous avons cherché le spectre d'absorption du salicylate en solution alcoolique N/10.000 avec la cuve de 5 mm., et nous avons obtenu la figure n° 16:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
2200 — Bande très étroite.	3,88
2231 — Bande très étroite.	3,95
2251 — Bande très étroite.	3,90
2446 — Maximum d'une bande très large	4,14
2565 — Point d'inflexion	3,85
2605 — Point d'inflexion	3,55
2625 — Point d'inflexion	3,22
2655 — Point d'inflexion	3
2705 — Point d'inflexion	2,70
2989 — Maximum d'une bande large....	3,79

Nous constatons une différence très nette entre les courbes de l'ésérine et de la génésérine. Si l'allure générale des deux courbes est la même, le minimum d'absorption vers 2650 U. A. est nettement plus aigu dans la génésérine. Enfin l'absorption du

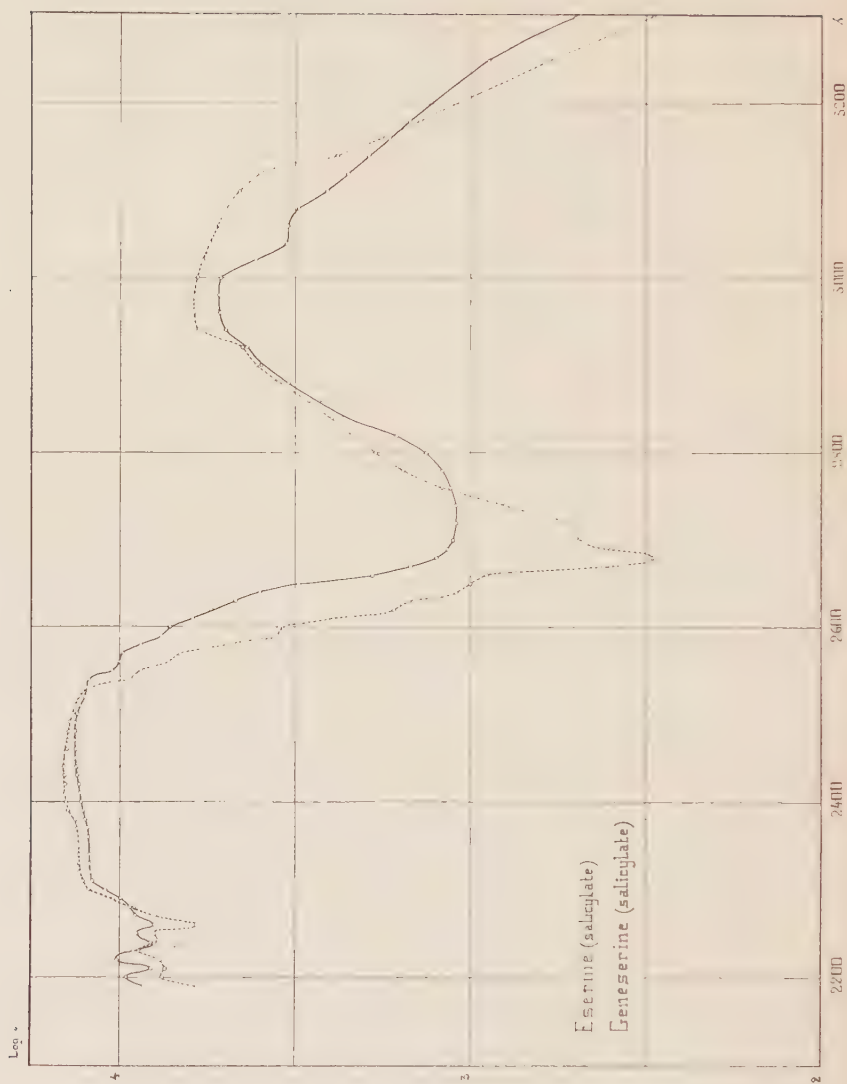
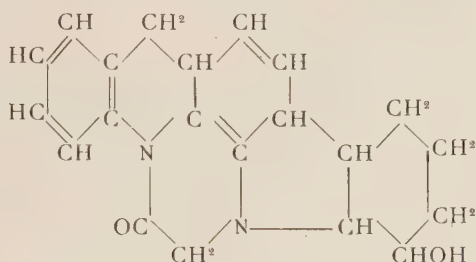


FIG. 10

généralcaloïde est tantôt inférieure, tantôt supérieure à celle de l'alkaloïde; et quelques accidents dans la courbe du premier n'existent pas dans celle de l'ésérine. Nous aurions pensé à incriminer la pureté des produits, mais nous allons voir pour la strychnine des courbes présentant le même caractère.

Strychnine.

La strychnine est l'alkaloïde principal de la noix vomique et de la fève de Saint-Ignace. Sa formule de constitution donnée par Perkin et Robinson est la suivante:



L'échantillon que nous avons à notre disposition nous a été envoyé par les Laboratoires Houdé. Son point de fusion est de 265°. Nous l'avons étudié en solution alcoolique N/10.000 avec la cuve de 5 mm.

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
2292 — Bande étroite.	3,81
2322 — Bande étroite	3,84
2353 — Bande étroite	3,876
2465 — Bande étroite.	4,03
2545 — Maximum d'une bande très large	4,12
2635 — Point d'inflexion	4,016
2715 — Point d'inflexion	3,55

Génostrychnine.

Le sel couramment employé est le benzoate de génostrychnine, mais grâce à l'obligeance de M. Polonowski nous avons pu nous

procurer de la génostrychnine base. Nous l'avons étudiée en solution alcoolique N/10.000 avec la cuve de 5 mm. On obtient la figure n° 17:

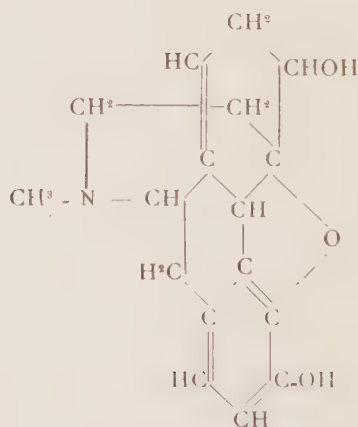
Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
2292 — Bande étroite	3,74
2322 — Bande étroite	3,78
2353 — Bande étroite	3,80
2465 — Bande étroite	4,136
2545 — Maximum d'une bande large....	4,20
2635 — Point d'inflexion	4,08

A partir de 2373 U. A. l'absorption de la génostrychnine reste supérieure à celle de la strychnine, on peut donc faire ici les mêmes remarques que dans le cas précédent.

Morphine.

Pour terminer la comparaison des alcaloïdes et des géalcaloïdes couramment employés en thérapeutique, nous avons tracé les courbes d'absorption de la morphine et de la génomorphine.

La morphine, alcaloïde de l'opium, dérivant du phénanthrène a une formule encore discutée. Nous adopterons la formule de Knorr.



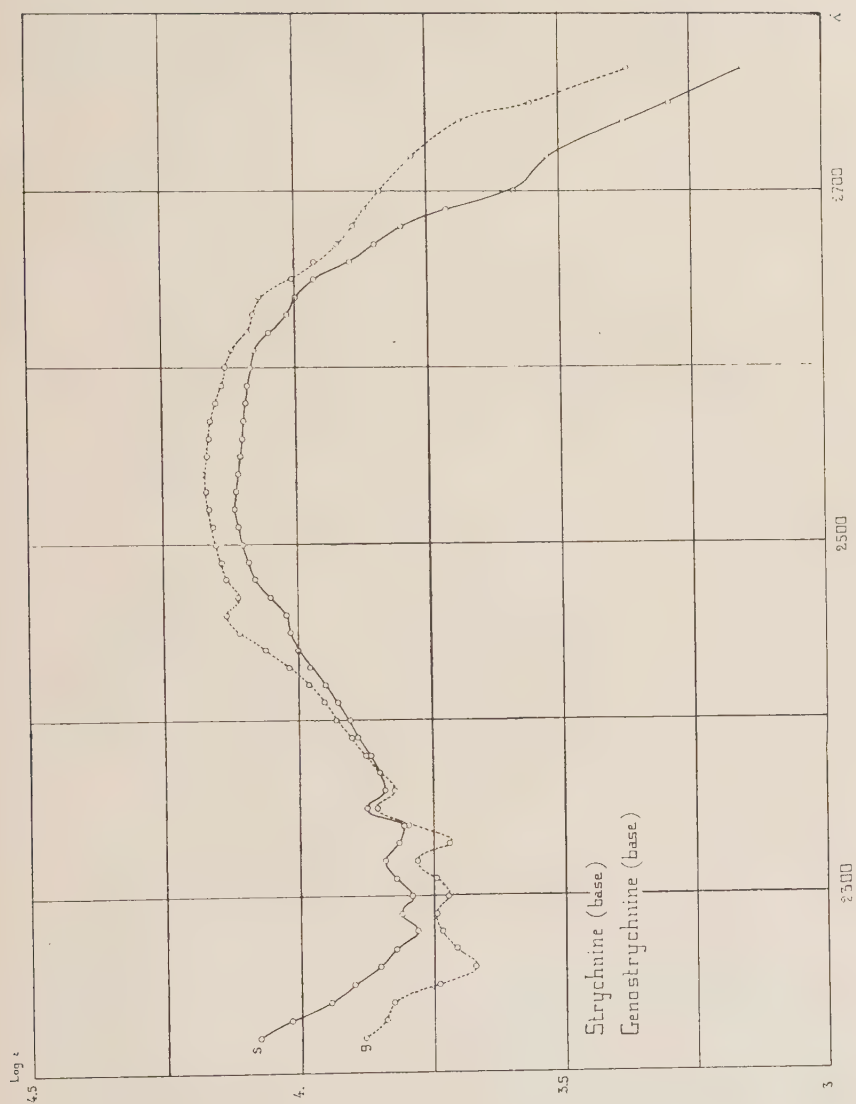


FIG. 17

Nous l'avons étudiée sous forme de chlorhydrate (Laboratoire Boyer). Nous avons tracé sa courbe d'absorption avec une solution alcoolique N/1000 et avec la cuve de 1 mm. jusque 2545 U. A. et ensuite avec la cuve de 5 mm., à temps de pose égaux. Le raccordement des courbes est parfait. Nous avons obtenu la figure n° 18:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
2363 — Point d'inflexion	3,66
2465 — Point d'inflexion	3,52
2515 — Point d'inflexion	3,30
2800 — Bande peu profonde très étroite	3,16
2868 — Bande très large	3,21

Génomorphine.

Nous n'avons pu nous procurer du chlorhydrate de génomorphine, ce sel n'étant pas stable. Nous avons fait le spectre d'absorption ultra-violet de la génomorphine base, comme pour la morphine, en solution alcoolique N/1000 avec les cuves de 1 et 5 mm. On obtient ainsi la figure n° 18 qui présente les maxima suivants:

Longueurs d'onde	Valeurs des log. ϵ
2363 — Point d'inflexion	3,658
2465 — Point d'inflexion	3,52
2515 — Point d'inflexion	3,25
2535 — Point d'inflexion	2,98
2817 — Bande peu profonde très étroite	3,12
2868 — Bande très large	3,16

Nous retrouvons ici pour le géalcaloïde une absorption inférieur à celle de l'alcaloïde, et ceci pour chaque longueur d'onde.

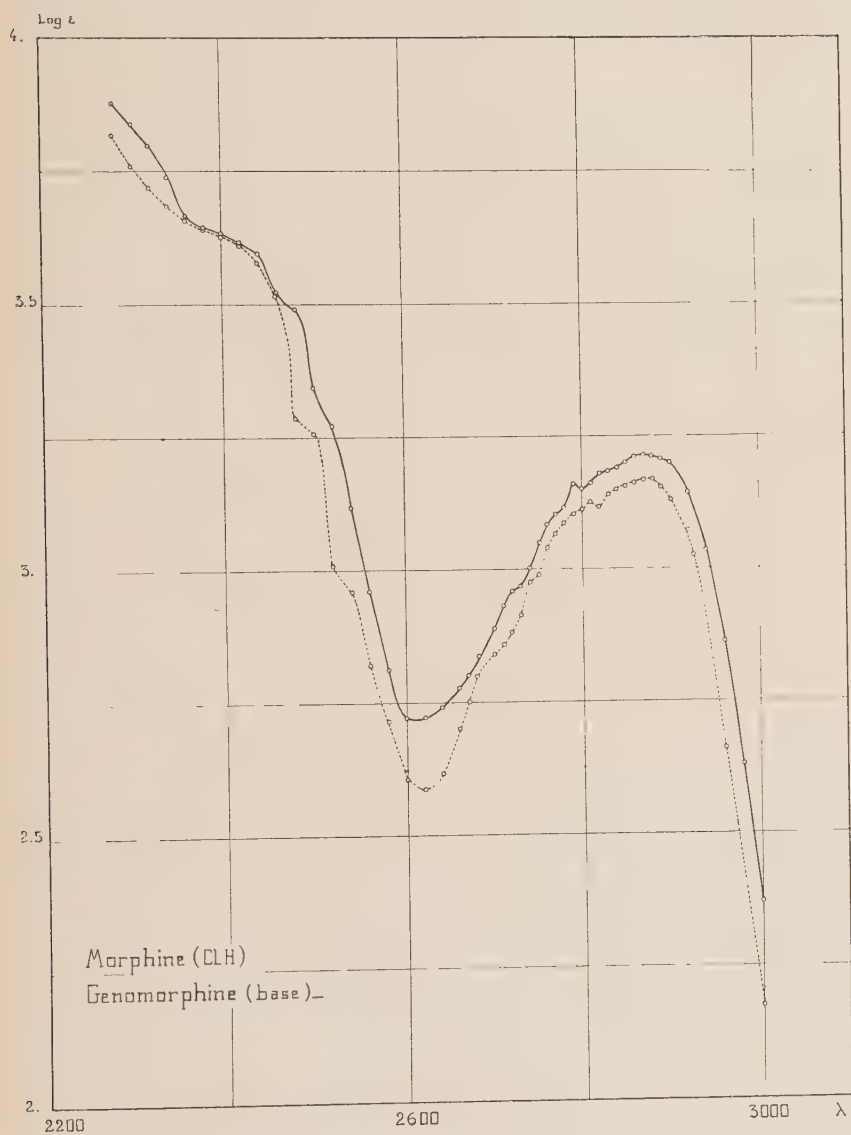


FIG. 18

Cette étude comparative des alcaloïdes et des gènalcaloïdes commerciaux avait été entreprise dans l'espoir que la méthode spectrographique fournirait un caractère analytique commode pour chacun de ces corps et mettrait en évidence dans leurs courbes d'absorption des différences systématiques. Il n'en a rien été; et l'examen des courbes que nous donnons montre que pour l'atropine, l'hyoscyamine, la scopolamine et la morphine il ne semble pas possible de distinguer entre l'alcaloïde et le gènalcaloïde. La différenciation apparaît également difficile entre la strychnine, l'ésérine et leurs amino-oxydes.

Les quantités de substances utilisées effectivement pour la détermination des spectres d'absorption des corps étudiés sont mentionnées dans le tableau ci-dessous, ce qui montre l'extrême sensibilité de la méthode.

Phénanthrène.	0,003	mg.
Dilaudide.	0,02	—
Codéine	0,01	—
Dicaudide.	0,05	—
Apomorphine.	0,03	—
Ethylmorphine.	0,02	—
Diacétylmorphine	0,02	—
Thébaïne	0,007	—
Atropine	0,2	—
Génatropine	0,2	—
Hyoscyamine	0,2	—
Génhyoscyamine	0,2	—
Scopolamine.	0,09	—
Génoscopolamine.	0,09	—
Esérine.	0,04	—
Gnésérine.	0,04	—
Strychnine	0,03	—
Génostrychnine	0,03	—
Morphine.	0,02	—
Génomorphine	0,02	—

CONCLUSIONS

Après avoir défini les grandeurs que nous avons mesurées, et après avoir indiqué les principes des méthodes utilisées antérieurement:

1° Nous décrivons un ensemble permettant de déterminer par une méthode photographique le spectre d'absorption dans l'ultra-violet de corps liquides ou en solution, et nous donnons les détails nécessaires au montage correct d'un tel ensemble.

2° Nous exposons notre méthode de dépouillement des plaques à l'aide d'un microphotomètre entièrement monté et étudié au laboratoire; nous en donnons une description en même temps que nous indiquons d'une façon précise, à l'aide d'un exemple, la manière de conduire une détermination.

3° Dans un chapitre spécial nous étudions la valeur de la méthode utilisée par rapport à celles employées antérieurement. Nous avons fait au laboratoire un calcul serré des différentes erreurs introduites dans la mesure du coefficient d'adsorption ϵ ; de plus, après avoir déterminé avec précision le $\frac{d\epsilon}{\epsilon}$ résultant de cette méthode, nous soulignons de façon particulière le fait que toute mesure de cet ordre est la résultante de l'emploi d'un ensemble dont les différentes parties doivent être étudiées avec le même soin si l'on veut obtenir des résultats exacts, à l'approximation désirée.

4° Nous appliquons cette méthode:

- a) Aux alcaloïdes du groupe du phénanthrène;
- b) Aux géalcaloïdes courants en pharmacie, et aux alcaloïdes correspondants.

Pour certains corps déjà étudiés, nous comparons nos résultats à ceux précédemment obtenus; nous avons été ainsi amené à signaler de nouvelles particularités, à donner certaines valeurs plus exactes; pour les corps non étudiés jusqu'à ce jour nous donnons

le spectre d'absorption ultra-violet avec ses singularités. Nous soulignons le parallélisme des courbes des alcaloïdes et des gènalcaloïdes homologues, en indiquant que ce parallélisme rend difficile l'utilisation de la méthode des spectres d'absorption dans la caractérisation et le dosage de ces corps quand on est amené à choisir, par la seule analyse spectrale, entre l'alcaloïde et le gènalcaloïde.

VU:

Nancy, le 18 juin 1936.

Le Président de thèse,

P. SEYOT.

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 19 juin 1936.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

PASTUREAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 20 juin 1936.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ.

Président du Conseil de l'Université.

BIBLIOGRAPHIE

I. — Ouvrages généraux

- BALY (E.-C.). — Spectroscopy, 3 édit., t. I, 1924. Longmans, Green et Cie, édit., Londres.
- HENRI (V.). — Cours de chimie physique, Hermann, édit., Paris, 1906.
Études de photochimie, Gauthier-Villars, édit., Paris, 1919.
- Mme RAMART-LUCAS. — Structure des molécules et spectres d'absorption.
Traité de Chimie Organique, t. II publié sous la direction de V. Grignard, Masson et Cie, édit., Paris, 1936. Une bibliographie complète se trouve à la fin de cet article.
- LEBEAU (P.) et COURTOIS (C.). — Traité de Pharmacie chimique, Masson, édit., Paris.

II

- (1) BUNSEN et ROSCOE. — Pour diverses formules d'absorption, voir Kaiser, *Handbuch der Spektroskopie*, III, p. 2, Winkelmann; *Handbuch der Physik, Optik*, p. 734-741, 1906.
- (2) BEER. — *Pogg. Ann.*, 86, p. 78-85, 1852.
- (3) VAN HALBAN. — *Z. f. Ph. Ch.*, 120, p. 268, 1926.
— *Trans. Faraday. Soc.*, 21, p. 620, 1926.
- (4) BIELECKI (J.) et HENRI (V.). — Spectres d'absorption ultra-violets des acides gras et de leurs éthers, *C. R.*, t. 156, p. 550, 1912; *C. R.*, t. 155, p. 1617, 1912.
— Spectres ultra-violets des cétones; Etude de la tautomérie. *C. R.*, t. 156, p. 884, 1912.
— Etude de l'absorption ultra-violette par les différents groupes azotés: monoamines, diamines, nitriles, carbylamine, amides, oximes de la série grasse, *C. R.*, t. 156, p. 1860, 1912.
— Etude quantitative de l'absorption ultra-violette par les alcools, acides, éthers, aldéhydes et cétones de la série grasse, *C. R.*, t. 155, p. 456, 1912.
- (5) HALLER et LUCAS. — Etude de l'absorption dans l'ultra-violet d'une série de dérivés du camphre, *C. R.*, t. 176, p. 45, 1923.
- (6) KLINGSTEDT (W.). — Spectres d'absorption des diphenols, *C. R.*, t. 175, p. 365, 1922.
- (7) DHÉRE (Ch.). — Spectres d'absorption ultra-violets des purines, *C. R.*, t. 141, p. 719, 1905.
— Recherches spectrographiques sur l'absorption ultra-violette par les albuminoïdes, les protéïdes et leurs dérivés. Fragnières Fr., édit., Fribourg, 1909.

- SORET (J.-L.). — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violetes par diverses substances, *Arch. des Sciences physiques et naturelles*, t. 61, p. 323, 1878; t. 9, 3^e période, p. 513, 1883; *C. R.*, 88, p. 1012, 1878.
- Sur l'absorption des rayons ultra-violetes par les milieux de l'œil et par quelques autres substances, *C. R.*, 97, p. 642.
- (8) MASSOL et FAUCON. — Sur l'absorption des rayons ultra-violetes par les dérivés chlorés, bromés, iodés du méthane, *C. R.*, 159, p. 314, 1914; *C. R.*, 164, p. 813, 1917; *C. R.*, 163, p. 92, 1916.
- (9) ZANGGER. — L'évolution des méthodes de spectroscopie, de spectrographie et leurs applications en médecine légale, *Ann. méd. lég., crimin. police sc.*, p. 145, 1922.
- (10) MARCHLEWSKI et MOROZ (A.). — Calcul des coefficients d'extinction des carbures aromatiques et de certains de leurs dérivés. *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 1405, 1923; t. 35, p. 37, 473-705, 1924.
- (11) FABRE et SIMONNET. — *C. R.*, 188, p. 424, 1929.
TASSILLY et SAVOIRE. — *C. R.*, 183, p. 887, 1926.
- (12) HARTLEY (W.). — The absorption spectra of the alcaloids, *Phil. Trans. R. Soc.*, London, 176, p. 471, 1885.
HARTLEY (W) et HUNTINGTON. — Researches on the action of organic substances an the U. V. rays of the spectrum, *Phil. Trans. R. Soc. London*, 170, p. 257, 1879.
- (13) DOBBIE (J.) et LAUDER (A.). — On the relations between the absorption spectra and the chemical constitution of corydaline, berberine and other alcaloids, *J. Chem. Soc.*, 83, p. 605, 1903.
DOBBIE (J.) et LAUDER (A.). — The absorption spectra of laudanine and laudanosine in relation to their constitution, *J. Chem. Soc.*, 83, p. 625, 1903.
DOBBIE (J.), LAUDER (A.) et TINKLER (C.). — The constitution of cotarnine, *J. Chem. Soc.*, 83, p. 598, 1903.
DOBBIE (J.) et TINKLER. — The constitution of hydrastinine, *J. Chem. Soc.*, 85, p. 1005, 1904.
- (14) PURVIS (J.). — The absorption spectra of various derivatives in solutions and as vapours, *J. Chem. Soc.*, 101, p. 1015, 1912.
— The absorption spectra of nicotine, conine and quinoline, *J. Chem. Soc.*, 97, p. 1035, 1910.
- (15) GOMPEL et HENRI (V.). — Absorption des rayons ultra-violetes par les alcaloïdes du groupe du phénanthrène, *C. R.*, t. 157, p. 1422, 1913.
— Etude quantitative de l'absorption des rayons ultra-violetes par les alcaloïdes du groupe de l'atropine, *C. R.*, t. 156, p. 1541, 1913.
HENRI (V.). — Etude quantitative de l'absorption des diverses radiations ultra-violettes par différents écrans, *C. R., Soc. Biol. de Paris*, 15 juin 1912, p. 969.
— Etude des spectres d'absorption et de fluorescence du benzène, *Journ. Phys. et Radium*, VI série, t. 3, p. 181, 1922.

- Etude de l'absorption des rayons ultra-violet par l'acroléine, *C. R.*, t. 178, p. 844, 1924.
- HENRI (V.) et WURMSER. — Etude quantitative de l'absorption des rayons ultra-violet par l'albumine d'œuf et le sérum, *C. R., Soc. Biol. de Paris*, p. 319, 1912.
- (16) LAET (M. de). — L'identification médico-légale des alcaloïdes par la spectroscopie. Thèse, veuve Larcier, édit., Bruxelles, 1921.
- La spectographie en médecine légale, *Ann. méd. lég., crimin., et police scientifique*, p. 137, 1922.
- (17) FISCHER (H.). — De l'influence du solvant sur le spectre ultra-violet de la substance dissoute, *Ann. méd. lég. et criminol.*, p. 334, 1922.
- FISCHER (H.) et STEINER (P.). — Spectres d'absorption ultra-violet de la pyridine et de l'isoquinoléine, *C. R.*, t. 175, p. 882, 1922.
- FISCHER (H.). — *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*. Band 170. Heft 6, p. 611-634, 1933.
- FISCHER (H.). — Die physikalische Chemie in der gerichtlichen Medizin und in der Toxikologie mit spezieller Berücksichtigung der Spektrographie und der Fluoreszenzmethoden, Thèse, Zürich, 1925.
- FISCHER (H.), SCHEIBE et MAY (F.). — *Ber.*, 54, p. 1330, 1924.
- (18) STEINER (P.). — Spectres ultra-violet de la papavérine *C. R.*, 175, p. 1146, 1922.
- Spectres ultra-violet de la narcotine, hydrastine et hydrocotarnine, *C. R.*, 176, p. 244, 1923.
- Spectres ultra-violet de la narcéine. *C. R.*, 176, p. 1379, 1923.
- Etude spectrographique des alcaloïdes végétaux. L'absorption des rayons ultra-violet par les alcaloïdes des classes de l'isoquinoléine et de la morphine. *Bull. Soc. Chim. Biol.* VI, 1924.
- (19) BRUSTIER (V.). — Contribution à l'étude spectrographique de l'absorption des rayons ultra-violet par les alcaloïdes et les glucosides. Thèse, doctorat en médecine, Toulouse, 1926.
- (20) CASTILLE et KLINGSTEDT. — Spectres d'absorption ultra-violet de l'acide benzoïque et des trois acides oxybenzoïques, *C. R.*, t. 176, p. 749, 1923.
- CASTILLE et Mille RUPPOL (E.). — Spectres d'absorption ultra-violet des alcaloïdes du groupe du tropane et de quelques produits biologiques et pharmaceutiques. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, X, p. 623, 1928. *Bull. Ac. Roy. Méd. Belg.*, 5, p. 193, 1925. *Bull. Ac. Roy. Méd. Belg.*, 6, p. 262, 1926. *Recueil des Mém. Ac. Belg.*, p. 23, 1926.
- (21) ANDANT (A.). — Identification des produits pharmaceutiques par leurs spectres d'absorption et de fluorescence. Thèse, Faculté de Pharmacie de Paris, 1929.
- (22) CHALONGE et LAMBREY. — Sur le spectre continu de l'hydrogène, *C. R.*, 185, p. 1057, 1927.

- (23) FLORENCE, EUSELME et Pozzi. — Contribution à l'étude des variations en fonction du pH des spectres ultra-violets de quelques composés hétérocycliques hexavalents. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, p. 1329, 1932.
 - (24) DONZELOT (P.). — Réalisation d'un microphotomètre à éléments variables. *Soc. Franc. de Physique*, N° 384, 6 mars 1936.
 - (25) HANTZSCH. — *Ber.*, 50, 1413 et 1422, 1917.
 - (26) LEY et HUNECKE. — *Ber.*, 59, p. 510, 1926.
 - (27) LUTHY (A.). — Spectre d'absorption ultra-violet du glyoxal. *C. R.*, t. 176, p. 1547.
 - (28) TWYMAN (F.) et LOTHIAN (G.-F.). — Conditions for securing accuracy in spectrophotometry. *Proceedings of the physical Society*, 45, 250, 1^{er} septembre 1933.
 - (29) M. et M. POLONOWSKI. — Etude des Géalcaloïdes, *C. R.*, t. 181, p. 887, 1925; *J. P. C.*, t. III, p. 323, 1926.
 - (30) M. POLONOWSKI. — *B. S. C.*, t. 35, p. 1365, 1924; *B. S. C.*, t. 39, p. 1147, 1926; *B. S. C.*, t. 61, p. 1186-1190, 1927.
 - (31) DONZELOT. — Remarques sur les spectres d'absorption ultra-violet, Comm. à la Soc. Chim. de France, réunion de Strasbourg, 6 juin 1936.
 - (32) DONZELOT (P.). — Sur les spectres ultra-violet d'absorption. Mémoire à paraître.
 - (33) MOUGENOT (M.) et DONZELOT (P.). — Spectres d'absorption ultra-violet des géalcaloïdes et des alcaloïdes du groupe du phénanthrène. Mémoire à paraître.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS.	7
INTRODUCTION.	9

PARTIE THÉORIQUE

Le spectre ultra-violet.	11
Spectre d'absorption.	12
Lois.	13
Aperçu historique.	15

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I

La source d'ultra-violet.	19
Le spectrographe.	21
La cuve d'absorption.	24
Les plaques photographiques.	26
L'obtention des clichés.	27
Le dépouillement des clichés.	28
Les solvants.	31

CHAPITRE II

Marche d'une expérience.	33
----------------------------------	----

CHAPITRE III

Critique de la méthode, sa valeur relative.	43
Utilité du microphotomètre et avantages de la méthode.	49
Conditions accessoires.	51

CHAPITRE IV

Alcaloïdes du groupe du phénanthrène.	55
Comparaison des alcaloïdes et des généralcaloïdes correspondants.	72
CONCLUSIONS.	89
BIBLIOGRAPHIE.	91
